

JAN 24 1947

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
VON  
**H. GEIGER**

116. BAND. 9. UND 10. HEFT

MIT 49 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 21. NOVEMBER 1940)



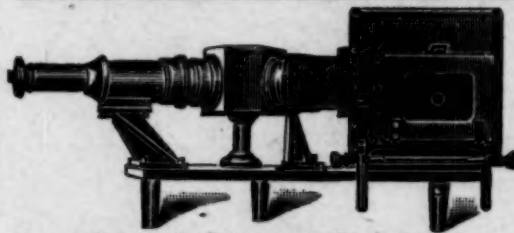
VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1940

# Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz

Feuerbachstraße 26 (frühere Feldstraße 10)

## Physikalisch-optische Instrumente



Quarz - Spektrograph (Modell B)

wie  
Spektral - Apparate, Spektrometer,  
Spektrographen mit Glas-, Quarz-  
und Fluorit-Optik,  
Monochromatoren für das sichtbare,  
ultraviolette und ultrarote Gebiet,  
Röntgen-Spektrographen und -Röhren  
nach Prof. M. Siegbahn,  
Linsen und Prismen usw. aus Glas, Quarz,  
Fluorit, Kalkspat usw. zu billigsten  
Preisen

So einfach wird der Stabilisator angewendet:



Beschreibungen  
kostenlos



Der trägheitslose Spannungsregler  
und Spannungsteiler

**STABILOVOLT** GMBH  
BERLIN W 35 LUTZOWSTR. 96



### Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

#### Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind entweder in Tabellen oder in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Gelger.



## Über mechanische und optische „Erregung“ von Farbzentren.

Von Adolf Smekal in Halle a. d. Saale.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1940.)

1. Übersicht. 2. Vorbehandlung, Spannungsgehalt und Färbeverfahren des Kristallmaterials. — I. *Farbzentren in zusatzfreien Kristallen*. 3. Natur und Strukturempfindlichkeit der  $F_2$ -Zentren. 4.  $F'$ -Zentren in verformten, schwach verspannten Kristallen. 5. Gibt es  $F'_2$ -Zentren? 6.  $F'$ -Zentren in verspanntem Kristallmaterial ohne Fremdstoffzusatz. — II. *Farbzentren in Kristallen mit Fremdstoffzusatz*. 7. Färbungseigenschaften von Kristallen mit unlöslichen Fremdatomen. 8. Mechanische und optische Erregbarkeit der Färbungsbanden von NaCl-Kristallen mit  $\text{SrCl}_2$ -Zusätzen: A. Optische Erregbarkeit ohne Rotverschiebung, mechanische Erregbarkeit mit Rotverschiebung der Färbungsbande. B. Optische Erregbarkeit mit Rotverschiebung, mechanische Erregbarkeit ohne Rotverschiebung der Färbungsbande. — 9. Schlußfolgerungen. — Die Arbeit bringt eine Vervollständigung und Neudiskussion der die „Erregung“ von Farbzentren betreffenden Tatsachen. Es handelt sich um mehrere, einander so weitgehend überdeckende Einzelbanden, daß eine optische Auflösung auch in Tieftemperatur nicht möglich ist. Die Trennung gelingt durch Benutzung von Kristallen mit räumlich ungleichförmig verteilten Färbungszentren. — Neben den normalen, unerregten „ $F$ -Zentren“ werden in erregten Färbungen folgende von Fremdstoffwirkungen unabhängige Zentrenarten unterschieden: A. „ $F'$ -Zentren“, die aus der  $F$ -Bande durch geringe, stetige Rotverschiebungen hervorgehende Absorptionsbanden besitzen und besonders in verspannten Kristallen hervortreten. B. „ $F_2$ -Zentren“ mit selbständiger Bandenabsorption, bisher als  $F'$ -Zentren bezeichnet und von Pick als „Doppelfarbzentren“ wahrscheinlich gemacht, die in spannungsarmen Kristallen dominieren. C. „ $F'_2$ -Zentren“, die ebenso aus  $F'$ -Zentren entstehen sollten wie  $F_2$ -Zentren aus  $F$ -Zentren, jedoch noch nicht völlig gesichert sind.

1. *Übersicht*. Die Untersuchung der durch Elektronenanlagerung in Alkalihalogenidkristallen entstehenden Absorptionsbanden hat in den letzten Jahren immer mehr zu der Erkenntnis geführt, daß von Fremdstoffatomen unabhängige Elektronenbindung nur in den gewöhnlichen „Farbzentren“ vorliegt. Neuere Arbeiten von Wolff<sup>1)</sup> und Pick<sup>2)</sup> geben nunmehr auch Anhaltspunkte und Ansichten darüber, inwieweit die sogenannte

<sup>1)</sup> H. Wolff, Phys. ZS. **37**, 552–554, 1936 (zitiert als Wolff I); ZS. f. Phys. **110**, 512–528, 1938 (zitiert als Wolff II). Die zweitgenannte Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation Halle 1937 (zitiert als Wolff III). — <sup>2)</sup> H. Pick, Ann. d. Phys. **31**, 365–376, 1938 (zitiert als Pick I); ebenda **35**, 73–83, 1939 (zitiert als Pick II); ZS. f. Phys. **114**, 127–132, 1939 (zitiert als Pick III).

(optische) „Erregung“ der Farbzentren durch Fremdstoffwirkungen beeinflusst ist. Bei der Bemühung um Klärung und gegenseitige Abgrenzung der Ergebnisse dieser Arbeiten zeigte sich die Notwendigkeit einer planmäßigen Neudiskussion des gesamten einschlägigen Tatsachenmaterials, das im folgenden durch eine Anzahl bereits benutzter<sup>1)</sup>, aber nicht ausführlich veröffentlichter Meßreihen von Wolff<sup>2)</sup> ergänzt wird. Ferner schien es erforderlich, neben den Tatsachen der optischen „Erregung“ von vornherein auch jene über die mechanische Beeinflussung der Färbungsabsorptionen zu berücksichtigen. Hierbei bestätigte sich der Eindruck, daß die „Erregungs“-erscheinungen vielseitiger sind als man bisher erkannt hatte und auf *mindestens zwei verschiedene Grunderscheinungen* zurückzuführen sind.

Im Interesse der Allgemeinheit soll hier unter „Erregung“ der Absorptionsbande normaler Farbzentren („F-Bande“) *jede* auf ihren eigenen Bestand zurückführbare Veränderung der Bandenform verstanden werden, die durch äußere Eingriffe veranlaßt wird. Sie entspricht einer *Abänderung der thermischen Gleichgewichtsverteilung einer bestimmten Elektronenzahl über mehrere, energetisch nur wenig unterschiedene Anlagerungsmöglichkeiten* im Kristallinnern. Die meist untersuchte optische Erregung von Farbzentren durch Einstrahlung in die F-Bande beruht auf der *Verschiedenheit zwischen thermischer und thermisch-optischer Gleichgewichtsverteilung*. Außer den selbständigen optischen Eigenschaften der beteiligten „Zentren“-Arten und ihren thermischen Beständigkeiten ist für die Beschaffenheit der Gleichgewichtsverteilungen noch die gegenseitige *räumliche Anordnung der Zentrenarten im Kristall* maßgebend. Gegenüber einer weitgehend gleichförmigen Anordnung besitzt der andere Grenzfall möglichst ungleichförmiger Zentrenanordnungen auch dadurch Interesse, daß er ein Hilfsmittel zur Isolierung sonst nicht trennbarer Absorptionsbanden darbietet.

Für die Zurückführung „erregter“ Färbungsbanden auf Einzelbanden<sup>3)</sup> kommen neben der „unerregten“ F-Bande folgende Bandenarten in Be-

<sup>1)</sup> In Wolff II. — <sup>2)</sup> Entnommen aus Wolff III. — <sup>3)</sup> Die bisherigen Bearbeiter des Problems gingen von der Erwartung aus, in der „erregten“ Absorption neben der F-Bande nur noch *eine* weitere Bande vorzufinden. So haben wir nach der Erkenntnis, daß die oben unter A. genannten F'-Banden daran beteiligt sind (Wolff I), zuerst irrtümlicherweise geglaubt (vgl. jedoch Wolff II), daß die viel auffälligere langwellige Erweiterung des Bandenfußes zu diesen F'-Banden gehöre (Wolff I), was auch theoretische Erwägungen (A. Smekal, Phys. ZS. **37**, 554, 1936) zu rechtfertigen schienen. Ebenso unzutreffend ist behauptet worden (Pick III), daß die oben unter B. genannte F<sub>2</sub>-Bande zur Wiedergabe der fremdstoffunabhängigen Erregungsteile ausreichend sei.

tracht, für die wir zugleich eine konsequente Bezeichnungsweise vorschlagen:

A. Eine Mehrzahl gegen die  $F$ -Bande mehr oder minder stark rotverschobener „ $F'$ -Banden“ mit merklich gleicher Halbwertsbreite wie die  $F$ -Bande (Abschnitte 4, 6). Ihre Unabhängigkeit von Fremdstoffatomen erscheint sichergestellt (Abschnitte 7, 8).

B. Eine „ $F_2$ -Bande“ mit fester Lage ihres Absorptionsmaximums<sup>1)</sup>, deren Halbwertsbreite etwa doppelt so groß wie die der  $F$ -Bande ist (Abschnitt 3). Ihre Unabhängigkeit von Fremdstoffatomen ist wahrscheinlich (Abschnitt 3).

C. Eine Mehrzahl gegen die  $F_2$ -Bande nur wenig verschobener „ $F'_2$ -Banden“ ist noch ungesichert (Abschnitt 5).

D. Auf Elektronenanlagerung an eingebaute Zusatzstoffe zurückgeführte „ $Z$ -Banden“ (Abschnitte 7, 8).

Die „erregte“ Färbungsabsorption enthält neben der  $F$ -Bande im allgemeinen gleichzeitig  $F'$ -Banden und die  $F_2$ -Bande, wozu bei Kristallen mit eingebauten Fremdstoffen noch stoffabhängige  $Z$ -Banden hinzukommen können. Je nach der Beteiligung der verschiedenen Zentrenarten ist somit eine große Mannigfaltigkeit von Erregungserscheinungen denkbar. Ihre Verwirklichung hängt ab von der Vorbehandlung des Kristallmaterials und seiner Farbzentren.

2. Vorbehandlung, Spannungsgehalt und Färbeverfahren des Kristallmaterials. Erfahrungsgemäß enthalten auch die reinsten Salzkristalle Eigenspannungen, wie man durch Einsatz genügend empfindlicher Nachweismittel gefunden hat<sup>2)</sup>. Da der Spannungsgehalt für die Stärke des Auftretens von  $F'$ -Zentren maßgebend ist (Abschnitte 4, 6), muß seine Abhängigkeit von Entstehung und Vorbehandlung des Kristallmaterials Erwähnung finden. Geringe Eigenspannungen treten im allgemeinen nur auf, wenn das Kristallmaterial die Nachbarschaft der Kristallisationstemperatur niemals verlassen hat oder wenn es bei der gewünschten Temperatur hinreichend lange gelagert wurde, um seine Eigenspannungen durch spontanes „Altern“ abzubauen. Aus der Schmelze hergestellte Kristalle können durch geeignete Leitung der Abkühlung in Raumtemperatur sowohl nur wenig verspannt als auch stark und ziemlich dauerhaft verspannt erhalten werden. Im ersteren Falle muß man durch geeignetes Abschrecken<sup>3)</sup> dafür sorgen,

<sup>1)</sup> Bisher und auch bei Pick als „ $F'$ -Bande“ bezeichnet. — <sup>2)</sup> Vgl. z. B. Y. Kidani u. A. Smekal, *Physica* 4, 606, 1937. — <sup>3)</sup> Siehe die Angaben bei Pick I bis III.



daß die inneren plastischen Verformungen an verhältnismäßig wenig zahlreichen Stellen hohe Spannungsspitzen ergeben, deren spontaner Abbau in Raumtemperatur rasch vor sich geht. Dauerhaft verspannte Kristalle erhält man durch zahlreiche, über das Kristallvolumen möglichst gleichmäßig-regellos verteilte Verformungsvorgänge ohne allzu hohe Spannungsspitzen; NaCl-Kristalle dieser Art verlieren ihren Spannungsgehalt erst nach Monaten<sup>1)</sup>.

Durch Abkühlung zur Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs ergibt sich im allgemeinen eine Zunahme der Eigenspannungen<sup>2)</sup>; während kürzerer Zeiten ist wegen der stark herabgesetzten Wärmebewegung weder eine Zunahme der inneren Verformungen noch eine Beschleunigung des spontanen Spannungsabbaues auffallend. Mit mäßiger Geschwindigkeit ausgeführte Temperaturänderungen zwischen Raumtemperatur und Stickstofftemperatur bedingen somit keine dauernden Veränderungen des Kristallzustandes.

Zur Herstellung der Farbzentren stehen die bekannten subtraktiven und additiven Färbeverfahren zur Wahl. Den geringsten Eingriff in einen vorgelegten Kristallzustand bedeutet die photochemische Färbung mit Luftultraviolett; sie liefert *dem Kristallzustand eigentümliche*, im allgemeinen *räumlich ungleichförmige Anordnungen von Farbzentren*<sup>3)</sup>. Durch Röntgenbestrahlung erzeugte Färbungen verhalten sich ähnlich, sind aber bereits gleichförmiger und können mit teilweisem Spannungsabbau in verspannten Kristallen verbunden sein. — Die sowohl thermisch als auch optisch vor sich gehende Rückbildung von photochemisch erzeugten Farbzentren ist unbequem, kann jedoch im Beständigkeitsgebiet der Erregungserscheinungen genügend klein gehalten werden.

Bei den Färbeverfahren mit Alkalimetалldampf oder durch direkte Elektroneneinwanderung ist man von vornherein an Temperaturen oberhalb des Beständigkeitsgebietes der Erregungserscheinungen gebunden und erhält räumlich merklich gleichförmig angeordnete Farbzentren. Wegen der großen Elektronenbeweglichkeit bei diesen Temperaturen muß das Kristallmaterial zur Erhaltung der Farbzentren auf Raumtemperatur abgeschreckt werden<sup>4)</sup>, so daß gefärbte Kristalle mit gleichmäßig hohen und beständigen Verspannungen auf diesem Wege überhaupt nicht herstellbar sein dürften.

---

<sup>1)</sup> Vgl. etwa Wolff II, S. 521. — <sup>2)</sup> Siehe etwa W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **103**, 633, 648f., 1936. — <sup>3)</sup> Dieser Umstand wird in einer späteren Arbeit eingehende Erörterung finden. — <sup>4)</sup> Vgl. Pick III, S. 130.

## I. Farbzentren in zusatzfreien Kristallen.

3. Natur und Strukturempfindlichkeit der  $F_2$ -Zentren. Zur Vereinfachung sei vorausgesetzt, daß die in diesem Abschnitt zu besprechenden Untersuchungen sämtlich an wenig verspannten und unverformten Kristallen angestellt sind, was für die Mehrzahl der Unterlagen nachträglich zu rechtfertigen ist. Dann hat man es bei der unerregten Absorption mit der normalen  $F$ -Bande allein zu tun. Die langwellige Erweiterung der optisch „erregten“ Absorptionsbande kann im allgemeinen (z. B. an NaCl) auch in Tieftemperatur von der  $F$ -Bande spektral nicht abgetrennt werden [Fig. 1<sup>1)</sup>]. Die rechnerische Abtrennung einer  $F_2$ -Bande [Fig. 2<sup>2)</sup>] ist daher

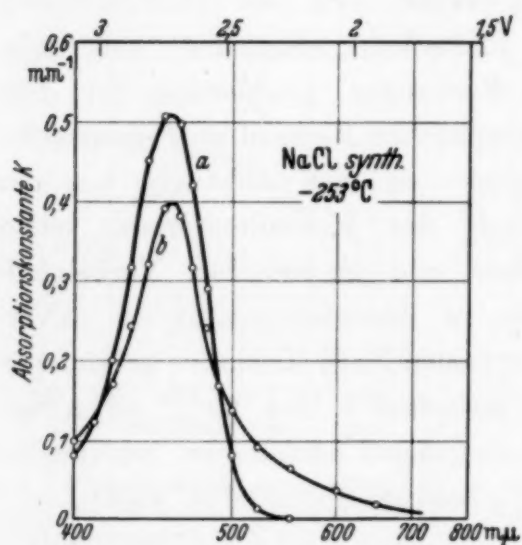


Fig. 1. Unerregte und vollerregte Färbungsbande eines NaCl-Kristalls in Tieftemperatur (Hilsch und Pohl 1930).

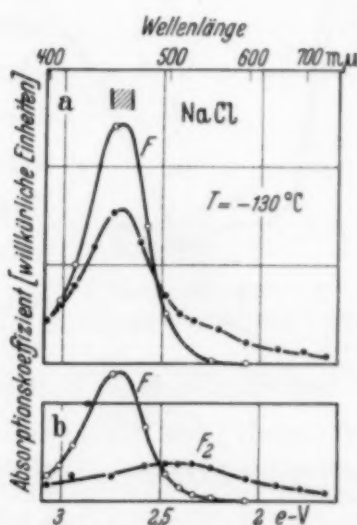


Fig. 2. Graphisch-rechnerische Abtrennung einer  $F_2$ -Bande aus der vollerregten Färbungsbande eines NaCl-Kristalls (Pick 1938).

nicht willkürfrei, gewinnt jedoch an Überzeugungskraft durch den Nachweis, daß beim reversiblen optischen Übergang von  $F$  nach  $F_2$  die Flächeninhalte beider Banden jeweils um gleiche Beträge geändert werden, wobei im günstigsten Falle auf jedes absorbierte Lichtquant eine einfach deutbare Anzahl von Farbzentren — etwa zwei — umgesetzt wird<sup>3)</sup>. Zugunsten der von Pick vorgeschlagenen Deutung der  $F_2$ -Bande durch *Doppelfarbzentren* spricht ferner ihre etwa auf das Doppelte der  $F$ -Bande ansteigende Halbwertsbreite. Wenn diese Bandendeutung zutrifft, müßte sich nachweisen lassen, daß bei *photochemischer* Ultraviolett-färbung des Kristallmaterials eine primäre Bildung von  $F_2$ -Zentren *nicht* eintritt, sondern,

<sup>1)</sup> Nach R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930; Fig. 11 auf S. 617. — <sup>2)</sup> Nach Pick I, S. 371, Fig. 5. — <sup>3)</sup> Pick I; siehe ferner H. Pick, Ann. d. Phys. **37**, 421, 1940.

daß die  $F_2$ -Bande hier nur sekundär über eine bereits vorhandene Mindestmenge von  $F$ -Zentren entstehen könne.

Die Anzahl der  $F_2$ -Zentren des optisch „vollerregten“ Zustandes ist temperaturabhängig und besitzt ein gewisses Temperaturoptimum<sup>1)</sup>, von dem z. B. in Raumtemperatur ein bestimmter Anteil verwirklicht ist. Als Maß für die Anzahl der  $F_2$ -Zentren, bezogen auf die Menge der  $F$ -Zentren, diene — unter Vermeidung einer Bandenzerlegung — das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten  $k_u$  und  $k_e$  des Bandenmaximums im

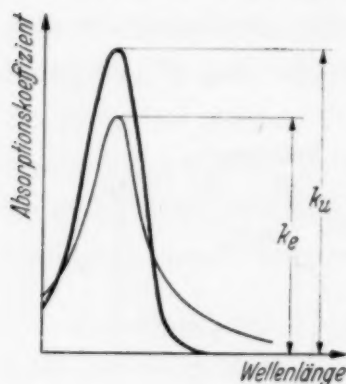


Fig. 3. Zur Definition der „spezifischen“ Erregung.

unerregten und im optisch vollerregten Zustande (Fig. 3). Die „spezifische Erregung“  $(k_u - k_e)/k_u$  ergab sich an photochemisch gefärbten Kristallen, abgesehen von sehr schwachen Färbungen, unabhängig von dem durch  $k_u$  gemessenen Bestand an  $F$ -Zentren<sup>2)</sup>; dagegen zeigte sie sich abhängig von der Beschaffenheit des Kristallmaterials, seiner mechanischen und thermischen Vorbehandlung<sup>2)</sup>. Die in Raumtemperatur an unvorbehandelten reinen NaCl-Kristallen gefundenen

Werte der spezifischen Vollerregung zwischen 5 und 20% geben angenähert auch den unter diesen Bedingungen erzielbaren maximalen Bruchteil von  $F$ -Zentren an, der in  $F_2$ -Zentren übergeführt wird<sup>3)</sup>.

Diese *Strukturempfindlichkeit der Anzahl der  $F_2$ -Zentren* hat bisher keine Klarstellung erfahren. Da bereits ein Fall bekannt ist, in dem bestimmte Fremdionen *zwei* Elektronen anzulagern befähigt scheinen<sup>4)</sup>, entsteht die Frage, ob auch am Auftreten der  $F_2$ -Banden bestimmte Fremd-atome beteiligt sind? (Man denke an die Geschichte der „ $U$ -Zentren“.) — Die zweite, wahrscheinlichere Möglichkeit besteht darin, die  $F_2$ -Zentren als fremdstoff-unabhängig gelten zu lassen und ihre *Anordnung im Kristallinnern* als *strukturempfindlich* einzuführen. Dafür spricht vor allem, daß auch die räumliche Anordnung der  $F$ -Zentren im photochemisch mit Ultraviolett gefärbten Salzkristall strukturempfindlich ist (Abschnitt 2). Beides muß zur Folge haben, daß z. B. die Quantenausbeuten der gegenseitigen optischen Übergänge von  $F$ - und  $F_2$ -Zentren strukturabhängig sind, so daß

<sup>1)</sup> Pick I; siehe ferner H. Pick, Ann. d. Phys. **37**, 421, 1940. —

<sup>2)</sup> H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932. — <sup>3)</sup> Dieser Bruchteil kann durch geeignete mechanische und Wärmebehandlung des Kristallmaterials noch etwa bis um ein Viertel vergrößert werden. Vgl. dazu ferner Tabelle 5. —

<sup>4)</sup> Pick II.



auch die thermisch-optischen Gleichgewichtsverteilungen zwischen diesen Zentrenarten von der Beschaffenheit und Vorgeschichte des Kristallmaterials beeinflusst werden. Strukturunempfindlichkeit der Gleichgewichtsverteilungen und der Quantenausbeuten kann nur für den Grenzfall merklich gleichförmiger räumlicher Anordnungen von  $F$ -Zentren erwartet werden, der in Hochtemperatur durch langdauernde Elektroneneinwanderung angenähert verwirklichtbar ist.

4.  $F'$ -Zentren in verformten, schwach verspannten Kristallen. Eine Rotverschiebung von Farbzentrenbanden ist zuerst durch plastische Verformung

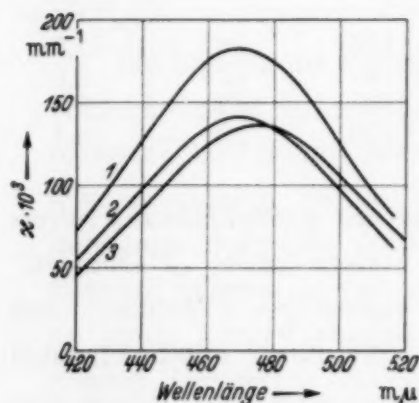


Fig. 4. Färbungsbande eines synthetischen NaCl-Kristalls in Abhängigkeit vom Verformungszustand des Kristallmaterials. 1 unverformt, 2 mit 1 kg/mm<sup>2</sup> verformt, 3 mit 3 kg/mm<sup>2</sup> verformt (Helbig 1934).

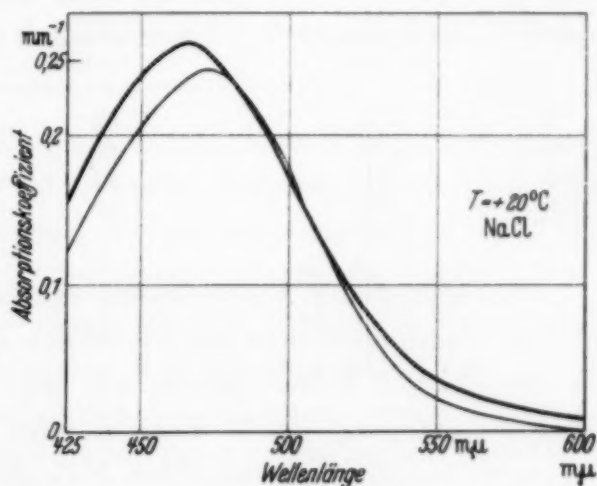


Fig. 5. Mit Luftultraviolett erzeugte nahezu unerregte Färbungsbande eines verspannten synthetischen NaCl-Kristalls. Rotverschiebung und Verschmälerung durch 2 kg/mm<sup>2</sup> Verformungsdruck (Wolff III).

von unmerklich oder nur schwach verspannten Kristallen mit  $F$ -Zentren erhalten worden<sup>1)</sup>, und zwar davon unabhängig, ob die (unerregten) Farbzentren photochemisch oder durch Elektroneneinwanderung hergestellt waren<sup>2)</sup>. Der Betrag der Rotverschiebung des Bandenmaximums nimmt mit wachsendem Verformungsdruck zu (Tabellen 1 und 4) bis zu einem bestimmten Höchstwert, der für NaCl sowohl bei + 20° als auch bei - 190° C rund 10 mμ beträgt<sup>3)</sup>. Geht man von Farbzentrenbanden mit normalen Halbwertsbreiten aus, so findet man keine Verbreiterungen, die den Maximalbetrag der Rotverschiebung übertreffen (Tabelle 1 und Fig. 4); die schmalsten

<sup>1)</sup> K. Helbig, ZS. f. Phys. **91**, 573, 1934; A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933. — <sup>2)</sup> Vgl. E. Poser, ZS. f. Phys. **91**, 593, 1934; siehe S. 596 und Tabelle 3 ebenda. — <sup>3)</sup> K. Helbig, a. a. O.; E. Poser, a. a. O.; Wolff II. — Zur Deutung des Maximalbetrages der Rotverschiebung vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933.

rotverschobenen Farbzentrenbanden haben die gleiche Halbwertsbreite wie die schmalsten unverschobenen Farbzentrenbanden (Fig. 5). Die rotverschobenen Banden sind optisch ebenso erregbar wie die gewöhnlichen *F*-Banden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Mechanische Beeinflussung der Färbungseigenschaften eines röntgengefärbten synthetischen NaCl-Kristalls durch plastische Druckverformung senkrecht zur Würfelebene in Raumtemperatur. (Nach K. Helbig, 1934.)

Druck in g/mm <sup>2</sup>	Wellenlänge des Absorptionsmaximums in mμ; Meßgenauigkeit ± 2,5 mμ	Halbwertsbreite der unregten Bande in mμ; Meßgenauigkeit ± 1,5 mμ	Maximale Absorptions- koeffizienten <i>k</i> in 10 <sup>-3</sup> mm <sup>-1</sup>		Spezifische Erregung in %
			unerregt	vollerregt	
0	466	85	182	162	11,0
1000	469	86	141	129	8,5
2000	471	91	135	125	7,4
3000	476	89	136	125	8,1

Die angegebenen Eigenschaften ermöglichen die *Zurückführung rotverschobener Färbungsbanden auf verschieden stark rotverschobene „F'-Banden“ mit der gleichen Halbwertsbreite wie die der zugehörigen F-Bande*. Aus der Entstehungsart der *F'*-Banden folgt, daß die ihnen entsprechenden *F'*-Zentren mit den ursprünglichen *F*-Zentren wesensgleich sind, jedoch eine verringerte Elektronenbindungsenergie haben. Die *F'*-Zentren sind also jedenfalls von Fremdatomen unabhängig. Die durch mechanische Energiezufuhr bewirkte Herabsetzung der Elektronenbindungsfestigkeit kann soweit gesteigert sein, daß bestimmte Zentren ihre Elektronen verlieren, wobei die Abwanderung der Elektronen zu anderweitiger Anlagerung und bei photochemisch gefärbten Kristallen zu teilweiser Entfärbung (vgl. z. B. Fig. 4) Veranlassung gibt.

Indem man die Wesensgleichheit der beiden Zentrenarten daraus erschließt, daß die *F'*-Zentren gewissermaßen „stetig“ aus *F*-Zentren hervorgehen können, erscheint es um so bemerkenswerter, daß die Verschiedenheit der *F*- und *F'*-Banden überhaupt erkannt werden konnte. Sie ist bei Rotverschiebungen von etwa 2 mμ aufwärts feststellbar. Bei NaCl-Kristallen z. B. beträgt die normale Halbwertsbreite der *F*-Bande in Raumtemperatur etwa 82 mμ, so daß selbst bei der maximalen Rotverschiebung um 10 mμ eine sehr weitgehende gegenseitige Überdeckung der *F*- und *F'*-Bande erhalten bleibt. Dazu kommt, daß der plastisch verformte Kristall neben den *F'*-Zentren eine gegen den unverformten Zustand sogar noch vergrößerte Menge von normalen *F*-Zentren bilden kann, wie etwa durch zusätzliche

Ultraviolettbestrahlung festgestellt ist<sup>1)</sup>. Man sollte daher erwarten, daß die „mechanische Erregung“ einer  $F$ -Bande zu einer mäßigen langwelligen Verbreiterung und nicht zu einer Rotverschiebung der gesamten Färbungsbande führt; oder, daß die zur Ausmessung des Absorptionsspektrums erforderliche Einstrahlung in die  $F'$ -Banden wenigstens hinterher eine entsprechend verbreiterte Färbungsbande ohne Rotverschiebung hervorbringt — wie sie der erst im verformten Zustande photochemisch gefärbte Kristall aufweist (Abschnitt 6). Das Fehlen beider Erscheinungen zwingt zur Folgerung, daß sowohl thermische wie optische *Übergänge in der Richtung von  $F'$ - nach  $F$ -Zentren hier irgendwie behindert sind*, während zwischen  $F'$ - und  $F_2$ -Zentren (Abschnitt 5) reversible Übergänge möglich bleiben (Tabelle 1).

Die hier für die Entstehung der  $F'$ -Banden wesentliche *äußere* plastische Verformung ist bekanntlich *keine* homogene Zustandsänderung des Kristallmaterials und nimmt ihren Ausgang von bestimmten, energetisch irgendwie ausgezeichneten Stellen des Kristallinnern. Damit die ursprünglich vorhandenen normalen  $F$ -Zentren durch die Verformung beeinflusst werden können, müssen sie von vornherein in einer gewissen räumlichen Beziehung zu jenen ausgezeichneten Stellen des Kristallinnern stehen. *In der Tat können keineswegs alle möglichen räumlichen Verteilungen von  $F$ -Zentren mechanisch „erregt“ werden.* Während durch Ultraviolettbestrahlung in Raumtemperatur hergestellte Farbzentren in NaCl-Kristallen bisher ausnahmslos  $F'$ -Zentren lieferten, wenn die Verformung im Anschluß an die Verfärbung vorgenommen wird, traten an monatelang „gealterten“ Färbungen nach der Verformung keine rotverschobenen Färbungsbanden auf. Ebenso zeigte sich, daß gewisse NaCl-Kristalle zwar nach Ultraviolett-färbung, nicht aber nach Röntgenfärbung mechanisch erregbare  $F$ -Zentren besaßen<sup>2)</sup>. Weitere Beispiele folgen in Abschnitt 6. — Sind mechanisch erregbare  $F$ -Zentren von vornherein an bestimmte räumliche Anordnungen im Kristallinnern gebunden, dann gilt dies auch für die aus ihnen hervorgehenden  $F'$ -Zentren. *Die hier auftretenden Behinderungen für die Umwandlung von  $F'$ -Zentren in  $F$ -Zentren wird man daher mit den räumlichen Anordnungsbesonderheiten der  $F'$ -Zentren in Verbindung bringen dürfen<sup>3)</sup>.*

<sup>1)</sup> Vgl. etwa H. J. Schröder, a. a. O.; K. Helbig, a. a. O. — <sup>2)</sup> Vgl. K. Helbig, a. a. O., S. 587, Anm. 2. — <sup>3)</sup> Stehen auch gewisse Unterschreitungen des Quantenäquivalents der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei Einstrahlung in den langwelligen Abfall der Färbungsbande (Z. Gyulai u. P. Tomka, ZS. f. Phys. **96**, 350, 1935) mit verwandten Anordnungsbesonderheiten von Farbzentren in Zusammenhang?



5. Gibt es  $F'_2$ -Zentren? Die in Tabelle 1 belegte optische Erregbarkeit von  $F'$ -Zentren wirft die Frage auf, ob die dabei gebildete langwellige Erweiterung rotverschobener Färbungsbanden aus gewöhnlichen  $F_2$ -Zentren (Abschnitt 3) besteht oder neue Zentrenarten enthält. Da die rotverschobene Färbungsbande der Fig. 4 immer noch eine ansehnliche Menge von  $F$ -Zentren mitumfaßt, wäre es möglich, daß die von  $F'$ -Zentren abgetrennten Elektronen sich gerade an diese  $F$ -Zentren anlagern und dadurch normale  $F_2$ -Zentren bilden. Das Überwiegen der  $F'$ -Zentren in der rotverschobenen

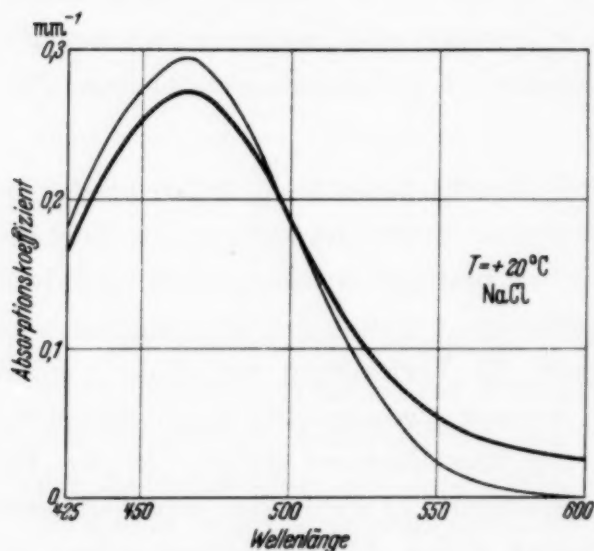


Fig. 6. Mit Luftultraviolett erzeugte, voll-erregte Färbungsbande eines verspannten synthetischen NaCl-Kristalls.

Die mit 2,14 kg/qmm ausgeführte Verformung bewirkt eine Verschmälerung und Erhöhung der Färbungsbande ohne Rotverschiebung, bei gleichzeitiger Vernichtung der  $F_2$ -Bande (Wolff III).

Färbungsbande legt andererseits die Erwartung nahe, daß sich auch an  $F'$ -Zentren Elektronen anlagern könnten, wodurch von den  $F_2$ -Zentren zu unterscheidende „ $F'_2$ -Zentren“ entstehen würden. In Anbetracht der großen Halbwertsbreite der  $F_2$ -Bande (Abschn. 3) würde die etwaige Rotverschiebung von  $F'_2$ -Banden gegen sie nicht leicht feststellbar sein. Eine direkte optische Trennung von  $F_2$ - und  $F'_2$ -Anteilen würde auch in Tieftemperatur ebenso undurchführbar sein, wie eine solche der  $F$ - und  $F'$ -Anteile in rotverschobenen Färbungsbanden. Die noch verbleibende

Unterscheidungsmöglichkeit durch mechanische Erregung von  $F_2$ -Banden wurde noch nicht geprüft; man weiß nur, daß  $F_2$ -Zentren durch plastische Verformung des Kristallmaterials zerstörbar sind (Fig. 6). — Das Bestehen von  $F'_2$ -Zentren muß daher noch offen bleiben.

6.  $F'$ -Zentren in verspanntem Kristallmaterial ohne Fremdstoffzusatz. Die Ausscheidung von Farbzentren in stark verspannten oder mechanisch vorverformten Kristallen liefert von vornherein mehr oder minder verbreiterte Färbungsbanden. Die in Tabelle 2 gesammelten Daten zeigen für Raumtemperatur und Stickstofftemperatur übereinstimmend, daß größte Bandenverbreiterung und größte Rotverschiebung des Absorptionsmaximums infolge mechanischer Verformung miteinander zusammenfallen.

Tabelle 2. Halbwertsbreite der Färbungsbande von zusatzfreien, unverspannten und stark verspannten NaCl-Kristallen bei  $+20^{\circ}$  und  $-190^{\circ}$  C, und maximale Rotverschiebung der Färbungsbande durch plastische Verformung.

(Beobachtungen von K. Helbig, E. Poser, H. Wolff.)

		$+20^{\circ}$ C	$-190^{\circ}$ C	Bemerkungen
Halbwertsbreite in $m\mu$ für	unverspannte Kristalle	82	47	Kleinstwerte von schwach verspannten Kristallen.
	höchstverspannte Kristalle	92	56	Größtwerte von stark ver- spannten Kristallen.
Größte Bandenverbreiterung . .		10	9	—
Größte Rotverschiebung des Ban- denmaximums durch plastische Verformung . . . . .		10	(10)	Der ()-Wert stammt von Kristallen mit Fremd- stoffzusätzen.

Die Bandenverbreiterung kann demnach hier<sup>1)</sup> zur Gänze auf ein Zusammenwirken mehr oder minder stark rotverschobener  $F'$ -Banden (Abschnitt 4) mit der normalen  $F$ -Bande zurückgeführt werden. Wir schließen daraus, daß in verspannten Kristallen  $F'$ -Zentren auch ohne äußeren verformenden Eingriff vorhanden sind und von den inneren Verformungen herrühren, die den Spannungsgehalt geschaffen haben. Da das Absorptionsmaximum der Färbungsbande für verspannte zusatzfreie Kristalle immer mit jenem der  $F$ -Bande zusammenfällt, müssen hier die  $F$ -Zentren neben den  $F'$ -Zentren stets in großer Überzahl vorhanden sein. Die Beständigkeit der Bandenform des optisch unerregten Färbungszustandes bedeutet im übrigen, daß auch hier — wie bei gefärbt verformten Kristallen (Abschnitt 4) — eine merkliche Umwandlung der vorhandenen  $F'$ -Zentren in  $F$ -Zentren nicht stattfindet.

Die optische Erregung der an verspannten Kristallen vorliegenden Gemische von  $F$ - und  $F'$ -Banden liefert keine grundsätzlich neuen Ergebnisse. Die fast stets beobachtete, in einigen Fällen beträchtliche Zunahme der Bandenbreite im „erregten“ Zustande spricht für eine gewisse Vermehrung der  $F'$ -Zentren auf Kosten von  $F$ -Zentren durch Einstrahlung in die  $F$ -Bande, so daß für einen derartigen Überschuß auch die optische Rückverwandlung  $F' \rightarrow F$  möglich erscheint.

Die mechanische Erregung der Färbungsabsorptionen stark verspannter Kristalle führte an dem Kristallmaterial Wolffs zu einer wesentlichen

<sup>1)</sup> A. Smakula, ZS. f. Phys. **59**, 603, 1930, Tabelle 1 erhielt an zusatzfreien NaCl-Kristallen teilweise noch größere Halbwertsbreiten von unbekannter Ursache.

Verschiedenheit zwischen optisch unerregten und optisch erregten Färbungen; Rotverschiebungen der Färbungsbande infolge plastischer Verformung traten *nur im optisch unerregten Zustand* auf<sup>1)</sup>. Fig. 5 und 6 bringen hierzu zwei extreme Beispiele von NaCl-Kristallen in Raumtemperatur, die mit Luftultraviolett photochemisch gefärbt waren<sup>2)</sup>. Im ersten Falle hat die Färbungsbande zunächst normale Lage des Absorptionsmaximums ( $465\text{ m}\mu$ ), stark vergrößerte Halbwertsbreite ( $90\text{ m}\mu$ ), und ist optisch nur schwach erregt. Die Einwirkung eines Verformungsdruckes von  $2,0\text{ kg/mm}^2$  verschmälert und verschiebt die Färbungsbande. Sie besteht jetzt im wesentlichen aus einer einzigen intensiven  $F'$ -Bande (Absorptionsmaximum bei  $472\text{ m}\mu$ , Halbwertsbreite  $82\text{ m}\mu$ ), der in geringerer Menge  $F$ -Zentren sowie  $F'$ -Zentren mit kleineren Rotverschiebungen angelagert sind. — Demgegenüber enthält Fig. 6 eine optisch volleregte Färbungsbande, wieder mit normaler Lage des Absorptionsmaximums bei  $465\text{ m}\mu$ . Ihre unerregte Halbwertsbreite beträgt etwa  $92\text{ m}\mu$ , so daß neben den  $F$ -Zentren reichlich  $F'$ -Zentren zugegen sind; die langwellige Hebung des Bandenabfalls entspricht den  $F_2$ -Zentren. Die Verformung mit  $2,14\text{ kg/mm}^2$  bewirkt hier keine Verschiebung, sondern nur eine Verschmälerung der Färbungsbande, die in eine merklich normale  $F$ -Bande (Maximum bei  $465\text{ m}\mu$ , Halbwertsbreite  $85\text{ m}\mu$ ) übergeht.

Ein gemeinsamer Zug des Verformungseinflusses auf unerregte und volleregte Färbungsbanden ist die Zerstörung aller ursprünglich vorhandenen, besonders energiereichen Zentren, wie der  $F'$ -Zentren großer Rotverschiebung und der  $F_2$ -Zentren<sup>3)</sup>. Dies ist verständlich, da hier zur Elektronenabtrennung nur mehr verhältnismäßig geringe mechanische Energiezufuhren erforderlich sind. *Das unterschiedliche Verhalten der unerregten und der volleregten Färbungen rührt von den  $F$ -Zentren her.* Die in der unerregten Färbung (Fig. 5) enthaltenen  $F$ -Zentren werden von dem mechanischen Eingriff fast zur Gänze erfaßt<sup>3)</sup>, die  $F$ -Zentren der volleregten Färbung (Fig. 6) bleiben dagegen im Endergebnis unberührt. Wir erhalten somit eine Aussage über die räumliche Verteilung der  $F$ -Zentren unerregter und volleregter Färbungen bezüglich der für die Verformung maßgebenden ausgezeichneten Stellen des Kristallinnern: *Der optische Erregungsvorgang bewirkt neben der Schaffung energiereicherer Zentrenarten auch eine einschneidende räumliche Umordnung der normalen  $F$ -Zentren.*

<sup>1)</sup> Wolff II. — <sup>2)</sup> Wolff III. — <sup>3)</sup> Die rotverschobene  $F'$ -Bande der Fig. 5 ist offenbar aus  $F$ -Zentren des unverformten Kristallzustandes hervorgegangen.



## II. Farbzentren in Kristallen mit Fremdstoffzusatz.

7. *Färbungseigenschaften von Kristallen mit unlöslichen Fremdstoffatomen.* Da in verspannten zusatzfreien Kristallen stets mehr  $F$ -Zentren als  $F'$ -Zentren gebildet werden (Abschnitt 6), bieten Kristalle mit eingebauten unlöslichen Fremdatomen die Aussicht, eine Steigerung des Spannungsgehaltes und damit eine Vermehrung von  $F'$ -Zentren herbeizuführen. Die Unlöslichkeit des Fremdstoffzusatzes ist nur für den Temperaturbereich der Erregungserscheinungen erforderlich; in höheren Temperaturen, namentlich beim Schmelzpunkt, braucht mischkristallartiger Einbau nicht ausgeschlossen zu werden. Durch Wahl der Abkühlungsbedingungen ist es auch hier möglich, schwach oder stark verspanntes Kristallmaterial herzustellen (Abschnitt 2).

Der Einbau gitterfremder Zusatzstoffe kann neue Anlagerungsmöglichkeiten für Elektronen schaffen, die mit den verschiedenen Arten von Erregungszentren in Wettbewerb treten. Dadurch gewinnen Färbeverfahren und Färbetemperatur einen überragenden Einfluß auf die beteiligten Zentrenarten. *Durch Elektroneneinwanderung in Hochtemperatur erhält man neben  $F$ -Zentren von vornherein mit Elektronen besetzte Fremdatome.* Dagegen kann photochemische Ausscheidung in Normaltemperatur nur Farbzentren liefern, falls im Bereich des langwelligen Ausläufers der Kristallabsorption keine lichtelektrisch wirksamen Fremdstoffbanden zugegen sind; denn die photochemische Entstehung von Farbzentren ist nach Pohl mit keiner meßbaren Elektronenwanderung verknüpft. Alle hinterher zu einer räumlichen Umordnung der Farbzentren führenden Eingriffe, wie die optische Erregung und deren optische Beseitigung, beruhen jedoch auf Elektronenwanderung und können zu Elektronenverlusten an Fremdatome Veranlassung geben. *Färbende Bestrahlung mit (unzerlegtem) Funkenlicht oder mit Röntgenstrahlen verhindert daher eine primäre Bildung von fremdstoffbedingten Zentrenarten,* ohne die sekundäre Entstehung von geringen Beständen solcher Zentren auszuschließen.

Die Bedingungen der Unlöslichkeit im Kristallgitter in Raumtemperatur und des Nichtbesitzes lichtelektrisch empfindlicher Absorptionsbanden im Bereiche der Ausläuferabsorption werden von  $\text{SrCl}_2$  in  $\text{NaCl}$  erfüllt. Daher soll im folgenden ausschließlich auf dieses eingehend untersuchte Stoffpaar Bezug genommen werden. Die Fig. 7 bis 12 erbringen daran den Nachweis für die soeben ausgesprochenen Folgerungen. Sie bedeuten zugleich eine Gegenüberstellung der hier von Wolff und Pick erhaltenen Ergebnisse.

Fig. 7 und 8 bringen je eine Ultraviolett- und Elektronenfärbung in Raumtemperatur, Fig. 9 und 10 in Tieftemperatur. Namentlich in Tief-

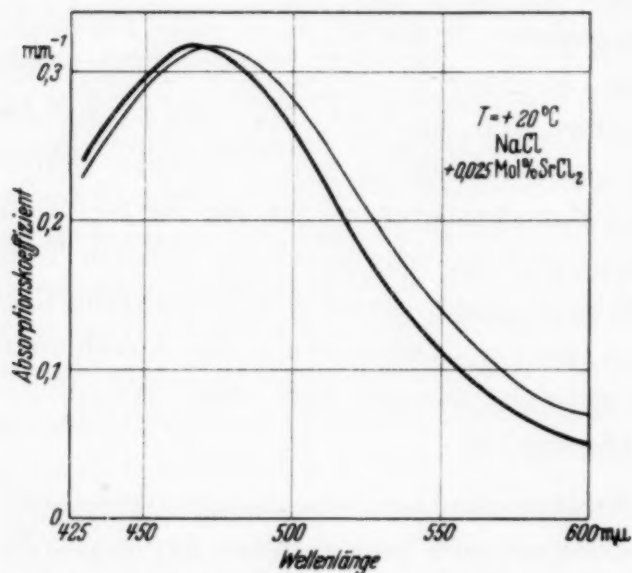


Fig. 7. Mit Luftultraviolett erzeugte Färbungsbande eines synthetischen NaCl-Kristalls mit 0,025 Mol %  $\text{SrCl}_2$  Schmelzzusatz im unerregten und vollerregten Zustande. Rotverschiebung in Raumtemperatur (Wolff III).

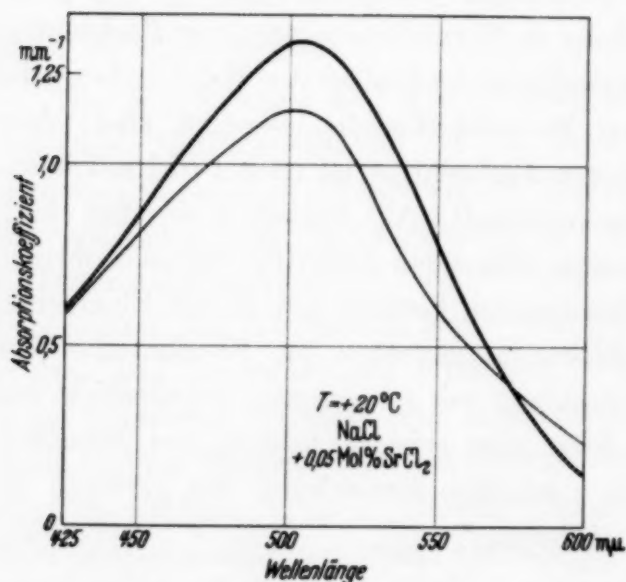


Fig. 8. Durch Elektroneneinwanderung erzeugte Färbungsbande eines synthetischen NaCl-Kristalls mit 0,05 Mol %  $\text{SrCl}_2$  Schmelzzusatz im unerregten Zustande und nach Lichtabsorption im Bandenmaximum. Raumtemperatur (umgezeichnet nach Pick III).

temperatur erkennt man das starke Hervortreten der Fremdstoffbanden bei Elektronenfärbung (Fig. 10); der bei der Ultraviolett-färbung im gleichen Spektralbereich vorhandene allmähliche Abfall (Fig. 9) ist dagegen auf eine nur geringe Mitwirkung von Fremdstoffzentren zurückzuführen (Fig. 13), die die Lage des Bandenmaximums unbeeinflusst läßt. Ebenso verschieden wie diese Absorptionsspektren sind auch ihre optischen Erregungserscheinungen. — Als Gegenprobe bringen Fig. 11 und 12 die Absorptionsspektren zweier Röntgenfärbungen in Tieftemperatur. Hier, bei weitgehender Ausschaltung aller Elektronenwanderungs-Vorgänge, fanden beide Autoren übereinstimmend neben dem starken Überwiegen der gewöhnlichen Färbungsbanden trotz seiner Bescheidenheit deutlichen Absatz einer Fremdstoffbande bei gleichartiger optischer Erregbarkeit.

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß der Versuch<sup>1)</sup> eines Rückschlusses von Elektronenfärbungen auf die Zentreneigenschaften von photochemischen

<sup>1)</sup> Pick III.

Färbungen *keine* Berechtigung besitzt, daß die Elektronenfärbungen jedoch besonders vorteilhafte Bedingungen für die Herstellung intensiver Fremdstoffbanden durch Elektronenanlagerung darbieten. Die photochemischen

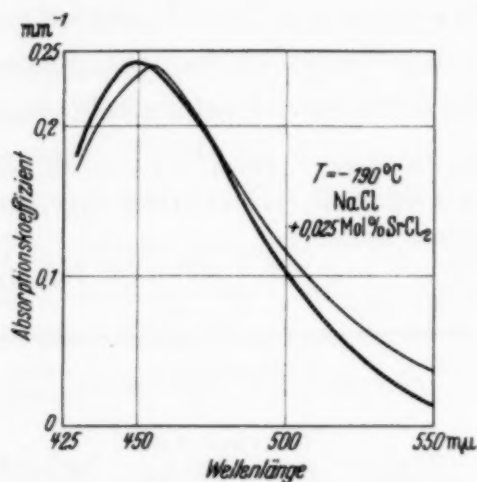


Fig. 9. Mit Luftultraviolett erzeugte Färbungsbande eines synthetischen NaCl-Kristalls mit 0,025 Mol %  $\text{SrCl}_2$  Schmelzzusatz im unerregten und vollerregten Zustande bei Stickstofftemperatur. Rotverschiebung des Bandenmaximums (Wolff III).

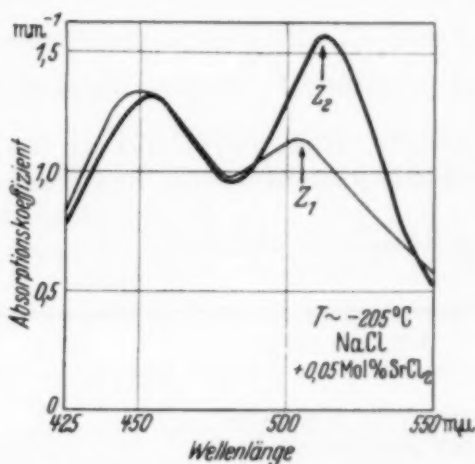


Fig. 10. Durch Elektroneneinwanderung erzeugte Färbungsbande eines synthetischen NaCl-Kristalls mit 0,05 Mol %  $\text{SrCl}_2$  Schmelzzusatz in Tieftemperatur vor und nach Lichtabsorption im langwelligen Bandenmaximum (umgezeichnet nach Pick III).

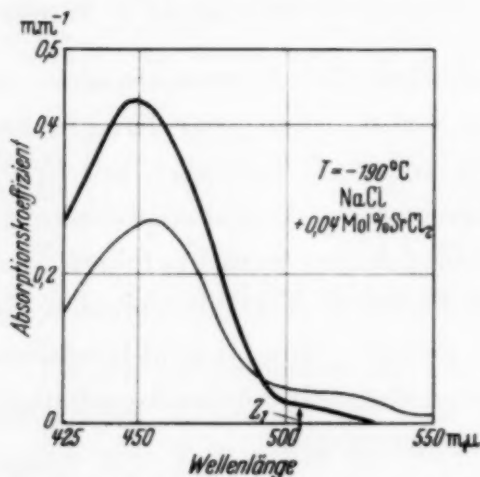


Fig. 11. Durch Röntgenbestrahlung erzeugte Färbungsbande eines synthetischen NaCl-Kristalls mit 0,04 Mol %  $\text{SrCl}_2$  Schmelzzusatz in Tieftemperatur. Klare Sonderung der Fremdstoffbande  $Z_1$ . Erregende Einstrahlung in die Färbungsbande gibt Rotverschiebung und teilweise Entfärbung (Wolff III).

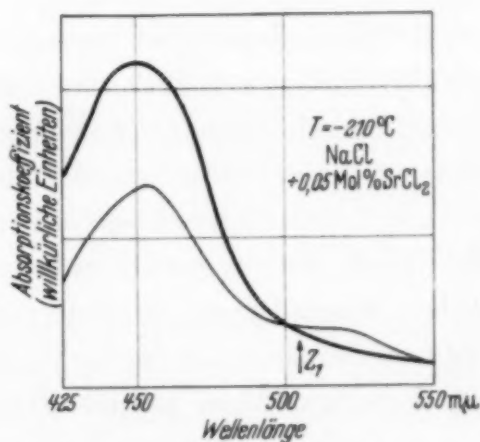


Fig. 12. Durch Röntgenbestrahlung erzeugte Färbungsbande eines synthetischen NaCl-Kristalls mit 0,05 Mol %  $\text{SrCl}_2$  Schmelzzusatz in Tieftemperatur, vor und nach erregender Einstrahlung im Bandenmaximum (umgezeichnet nach Pick III). Im wesentlichen übereinstimmend mit Fig. 11, jedoch besonders stark verspanntes Kristallstück.

Färbungen wiederum sind durch den Vorteil einer weitgehenden Ausschaltung oder Zurückdrängung solcher Fremdstoffbanden gekennzeichnet.

Zur Untersuchung der fremdstoffunabhängigen Erregungserscheinungen beschränken wir uns daher im folgenden auf photochemische Kristall-



färbungen (Wolff). Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Halbwertsbreiten der optisch unerregten Absorptionsbanden solcher Färbungen unter den bisher geprüften Bedingungen. Man entnimmt ihr, daß zwischen den Spektralverteilungen photochemischer Färbungen von NaCl-Kristallen mit und ohne  $\text{SrCl}_2$ -Zusatz überhaupt keine Verschiedenheit besteht, solange kein maximaler Spannungsgehalt des Kristallmaterials angestrebt wird.

Tabelle 3. Halbwertsbreiten der optisch unerregten Absorptionsbanden photochemischer Färbungen von NaCl-Kristallen mit und ohne  $\text{SrCl}_2$ -Zusätzen.

Das Absorptionsmaximum aller dieser Färbungen liegt für  $+20^\circ\text{C}$  bei  $465\text{ m}\mu$ , für  $-190^\circ\text{C}$  bei  $450\text{ m}\mu$ .

Kristallzustand	$+20^\circ\text{C}$	$-190^\circ\text{C}$	Färbeverfahren	Autor
Zusatzfreie Kristalle aller Spannungsgrade	82—92 $\text{m}\mu$	47—56 $\text{m}\mu$	Ultraviolett od. Röntgenlicht	Wolff
0,005 bis 0,03 Mol% $\text{SrCl}_2$ , mäßig verspannt	83—90	—	Ultraviolett	Poser
0,0025 bis 0,025 Mol% $\text{SrCl}_2$ , stark verspannt	90—114	60—78	Ultraviolett	Wolff
0,04 Mol% $\text{SrCl}_2$ , stark verspannt . . . . .	—	55	Röntgenlicht	Wolff

8. *Mechanische und optische Erregbarkeit der Färbungsbanden von NaCl-Kristallen mit  $\text{SrCl}_2$ -Zusätzen.* Die Untersuchung der Erregbarkeit photochemisch erzeugter Färbungsbanden von NaCl-Kristallen mit  $\text{SrCl}_2$ -Zusätzen ergab zwei grundsätzlich verschiedene Verhaltensweisen, die vor allem auf Unterschiede des Spannungsgehaltes zurückzuführen sind, aber auch mit weiteren, unbekannt gebliebenen Verschiedenheiten der beiden Kristalltypen zusammenhängen mögen. Ihre Gegenüberstellung gibt neuerlich Beispiele für die Tragweite besonderer räumlicher Anordnungen der Färbungszentren auf die Erregungserscheinungen.

*A. Optische Erregbarkeit ohne Rotverschiebung, mechanische Erregbarkeit mit Rotverschiebung der Färbungsbande.* Zur Anknüpfung an die Ergebnisse bei zusatzfreiem Kristallmaterial beginnen wir mit dem mäßig verspannten Kristalltypus, dessen Färbungsbanden die gleiche Spektralverteilung (Tabelle 3) und die gleichen Erregungseigenschaften darbieten wie stark verspannte zusatzfreie NaCl-Kristalle (Abschnitt 6). Tabelle 4 zeigt, daß die durch plastische Verformung des Kristallmaterials bewirkte Rotverschiebung der unerregten Färbungsbanden von jener für zusatzfreies Kristallmaterial nicht unterscheidbar ist<sup>1)</sup>. Aus Lage, Breite und Be-

<sup>1)</sup> E. Poser, ZS. f. Phys. **91**, 593, 1934, Tabellen 2 und 3.

ständigkeit der Färbungsbande folgt wie für zusatzfreie Kristalle das Vorhandensein von stabilen  $F'$ -Zentren wechselnder Rotverschiebung neben einer stark überwiegenden Menge von  $F$ -Zentren, sowie die Abwesenheit irgendwelcher Fremdstoffzentren. Die normale mechanische und optische Erregbarkeit der Färbungen beruht daher im wesentlichen auf den  $F$ -Zentren (Abschnitt 6), sowie auf der gleichen Behinderung der Umwandlungsvorgänge  $F' \rightarrow F$ , die bereits an unverspannt verformten Kristallen (Abschnitt 4) auftritt. Der Einfluß des eingebauten  $\text{SrCl}_2$  beschränkt sich hier auf die Stärke der photochemisch wirksamen Kristallabsorption (Tabellen 4 und 5) und auf die Größe der „spezifischen“ optischen Vollerregung [Tabelle 5<sup>1)</sup>], die in Raumtemperatur für eine Nennkonzentration von 0,02 Mol%  $\text{SrCl}_2$  Höchstwerte annehmen<sup>2)</sup>.

Tabelle 4. Maximaler Absorptionskoeffizient der Färbungsbande und Rotverschiebung des Bandenmaximums durch Druckverformung senkrecht zur Würfelebene von synthetischen  $\text{NaCl}$ -Kristallen mit  $\text{SrCl}_2$ -Zusätzen in Raumtemperatur.

SrCl <sub>2</sub> - Schmelz- zusatz in Mol %	Absorptionskoeffizient $k \cdot 10^3 \text{ mm}^{-1}$ im Bandenmaximum bei 465 m $\mu$ (färbende Be- strahlung 30 Min. bei 7 mm Funkenlänge)	Anzahl der Versuche	Wellenlänge des Maximums der Färbungsbande in m $\mu$ bei			
			0 g/mm <sup>2</sup>	1000 g/mm <sup>2</sup>	2000 g/mm <sup>2</sup>	3000 g/mm <sup>2</sup>
0,0	53 $\pm$ 10	10	464,7 $\pm$ 1,3	468,1 $\pm$ 0,7	472,1 $\pm$ 1,5	474,7 $\pm$ 0,9
0,005	82 $\pm$ 8	10	464,5 $\pm$ 1,3	468,0 $\pm$ 1,3	471,3 $\pm$ 1,6	474,2 $\pm$ 1,7
0,010	102 $\pm$ 7	10	464,3 $\pm$ 1,7	467,7 $\pm$ 1,8	471,1 $\pm$ 1,4	474,3 $\pm$ 1,1
0,020	116 $\pm$ 6	5	464,5 $\pm$ 0,9	467,9 $\pm$ 1,3	471,4 $\pm$ 1,1	474,0 $\pm$ 0,9
0,030	81 $\pm$ 4	5	464,4 $\pm$ 1,5	467,7 $\pm$ 1,2	471,4 $\pm$ 1,3	475,0 $\pm$ 1,9
Mittlere Rotverschiebung in m $\mu$ :			3,3 $\pm$ 0,7	6,7 $\pm$ 0,6	9,7 $\pm$ 0,9	

Ob die Veränderlichkeit der „spezifischen Erregung“ hier wie bei zusatzfreien Kristallen auf eine Strukturempfindlichkeit der gebildeten Anzahl von  $F_2$ -Zentren zurückzuführen ist (Abschnitt 3) oder teilweise mit einer *reversiblen* Entstehung von Fremdstoffzentren zusammenhängt, kann aus den Versuchsergebnissen allein nicht entschieden werden. Nach den von Pick mitgeteilten Eigenschaften der Z-Banden in Sr-haltigen  $\text{NaCl}$ -Kristallen wäre eine *reversible* Bildung von Fremdstoffzentren („ $Z_1$ -Bande“) nicht zu erwarten, da er den Übergang  $Z_1 \rightarrow Z$  in Raum-

<sup>1)</sup> Bisher unveröffentlichte Versuche von R. Hoffmann, 1934. — Aus dem Vergleich der in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Absorptionskoeffizienten entnimmt man die gute Reproduzierbarkeit des Kristallmaterials und seiner Färbebedingungen mit Funkenlicht. — <sup>2)</sup> Ähnliche Feststellungen für andere Zusatzstoffe bei A. Smakula, Gött. Nachr. 1929, S. 110; ZS. f. Phys. 59, 603, 1930, § 8.

temperatur unausführbar fand<sup>1)</sup>. Gleichviel ob nun der Übergang  $Z_1 \rightarrow F$  im Kristallmaterial der Tabelle 5 wegen andersartiger Zentrenanordnungen dennoch ausführbar war oder ob bei der optischen Erregung nur  $F_2$ -Zentren gebildet wurden — in jedem Falle sind räumliche Anordnungsbesonderheiten der beteiligten Zentrenarten erforderlich, um die Abhängigkeit der „spezifischen“ optischen Erregbarkeit vom  $\text{SrCl}_2$ -Gehalt verständlich zu machen.

Tabelle 5. Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $k_u$  im Maximum der unerregten Färbungsbande sowie der „spezifischen“ optischen Vollerregung  $(k_u - k_e)/k_u$  vom  $\text{SrCl}_2$ -Gehalt synthetischer NaCl-Kristalle in Raumtemperatur. Färbebedingungen wie in Tabelle 4. (Versuche von R. Hoffmann.)

$\text{SrCl}_2$ -Zusatz in Mol-%	$k_u \cdot 10^3 \text{ mm}^{-1}$	„Spezifische“ Vollerregung in %	Anzahl der Versuche
0,0	$57 \pm 3$	$17,4 \pm 0,6$	9
0,002	$61 \pm 2$	$17,9 \pm 0,8$	5
0,005	$85 \pm 4$	$21,5 \pm 0,7$	14
0,010	$99 \pm 4$	$24,9 \pm 0,9$	15
0,020	$115 \pm 4$	$27,5 \pm 0,9$	12
0,030	$82 \pm 3$	$26,9 \pm 1,3$	12
0,040	$71 \pm 4$	$24,4 \pm 1,4$	6

B. *Optische Erregbarkeit mit Rotverschiebung, mechanische Erregbarkeit ohne Rotverschiebung der Färbungsbande.* Der stark verspannte Typus der Kristalle mit  $\text{SrCl}_2$ -Zusätzen weist bei photochemischer Funkenfärbung abnormal verbreiterte Färbungsbanden auf (Tabelle 3), deren Halbwertsbreite und Unsymmetrie mit dem Sr-Gehalt zusammenhängen<sup>2)</sup>. Da das Absorptionsmaximum der *unerregten* Färbung wieder mit jenem der  $F$ -Bande zusammenfällt (Fig. 7 und 9), müssen hier  $F$ -Zentren wieder in der Überzahl vorhanden sein. Ferner wird man wegen des Spannungsgehaltes wieder  $F'$ -Zentren und eine entsprechende Bandenverbreiterung voraussetzen; tatsächlich findet man, daß die Breite des Bandenscheitels in Tieftemperatur mit der von normalen spannungsverbreiterten Färbungsbanden übereinstimmt. Zwei zur unerregten Färbungsabsorption der Fig. 9 ausgeführte Bandenzerlegungen bringt Fig. 13, wobei von verspannten *zusatzfreien* NaCl-Kristallen (Abschnitt 6) übernommene Färbungsbanden zugrunde gelegt sind. Zerlegungen dieser Art sind nicht eindeutig, doch ist hier jedenfalls sichergestellt, daß die graphisch abgetrennte Bande hinter der  $F + F'$ -Bande an Stärke so erheblich zurückbleibt, daß sie die Lage des Absorptionsmaximums der unzerlegten Absorption nicht beeinflußt. Zur endgültigen Zerlegung verhilft die Feststellung Picks an elektronen-

<sup>1)</sup> Pick III. — <sup>2)</sup> Wolff II, Fig. 6 (+ 20° C) und Fig. 7 (− 190° C).



gefärbten Kristallen (Fig. 10), daß das Absorptionsmaximum der hier zu erwartenden Fremdstoffbande  $Z_1$  in Tieftemperatur bei 505 m $\mu$  liegt und daß die Halbwertsbreiten der  $F$ - und der  $Z_1$ -Bande hier angenähert von gleicher Größe sind. Beides trifft für die in Fig. 13 gezeichnete Zerlegung mit der  $F + F'$ -Bande zu, deren Halbwertsbreite gerade die für zusatzfreie Kristalle *maximale* Größe besitzt<sup>1)</sup>. Daraufhin läßt sich auch die Zerlegung abnormal verbreiteter Färbungsbanden für Normaltemperatur (Fig. 7) durchführen und in gleicher Weise zeigen, daß die Umgebung des Bandenmaximums davon unberührt bleibt. Daß die Fremdstoffbanden trotz gleichartigem Färbvorgang beim ersten Kristalltypus praktisch fehlen, beim zweiten Typus dagegen etwa bis 20% der verfügbaren Elektronenmenge in Anspruch nehmen, fordert in beiden Fällen *verschiedene räumliche Anordnungen der F-Zentren bezüglich der eingebauten Sr-Ionen*.

Geradezu einander entgegengesetzt sind die Erregungseigenschaften der beiden Kristalltypen. Der zweite Typus besitzt eine *mit reversibler Rotverschiebung der Färbungsbande verbundene optische Erregbarkeit*<sup>2)</sup> von ähnlicher Temperaturempfindlichkeit, wie die gleichzeitige Bildung und Zerstörung von  $F_2$ -Banden. Die geringe Intensität der während des Färbvorgangs entstehenden Fremdstoffbanden (Fig. 13) bedeutet, daß während einmaliger Einstrahlung in die Färbungsbande bis zur Vollerregung keine nennenswerte Vermehrung der Fremdstoffzentren eintritt. Man gewinnt demnach das fremdstofffreie Erregungsspektrum, indem man von der voll-erregten Gesamtabsorption (Fig. 9) die aus der unerregten Spektralverteilung entnommene Fremdstoffbande (Fig. 13) abzieht. Das in Fig. 14 wieder-

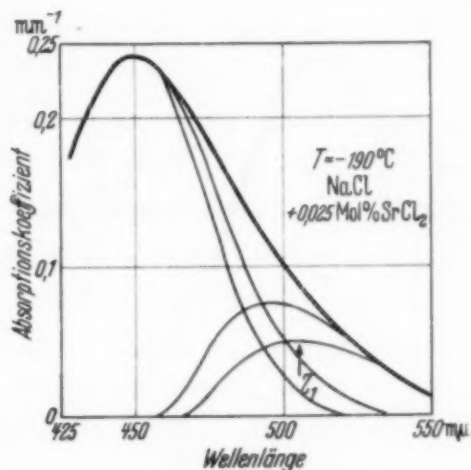


Fig. 13. Zwei Zerlegungsmöglichkeiten der unerregten Färbungsbande der Fig. 9. Die Lage des Bandenmaximums bleibt unverändert.

<sup>1)</sup> Die  $Z_1$ -Bande der Fig. 13 ist gegen lange Wellen zu verbreitert und dadurch etwas unsymmetrisch. Dies mag auf die Mitwirkung weiterer Fremdstoffbanden zurückführbar sein oder auf den Spannungsgehalt des Kristallmaterials, der (den  $F'$ -Banden analoge) rotverschobene  $Z'$ -Banden hervorbringen könnte. — <sup>2)</sup> Wolff II, § 5, 6; Fig. 4 (+ 20° C) und Fig. 5 (− 190° C). Bei Wolff fehlt eine nähere Diskussion der Bandenbeschaffenheit; seine Auffassung von der Realität der Rotverschiebung als optisch bewirkter Übergang von  $F$ -Banden in  $F'$ -Banden wird durch die vorliegende Neubearbeitung des Problems ohne Einschränkung gerechtfertigt.

gegebene Resultat zeigt eine gegen die unerregte Färbungsbande zur Gänze rotverschobene Absorptionsbande mit langwelliger Erweiterung des Bandenfußes. Wird die unerregte Färbung wieder als Gemisch von  $F$ - und  $F'$ -Banden aufgefaßt, so zeigt die optisch vollerregte Absorption nunmehr  $F$ -,  $F'$ - und

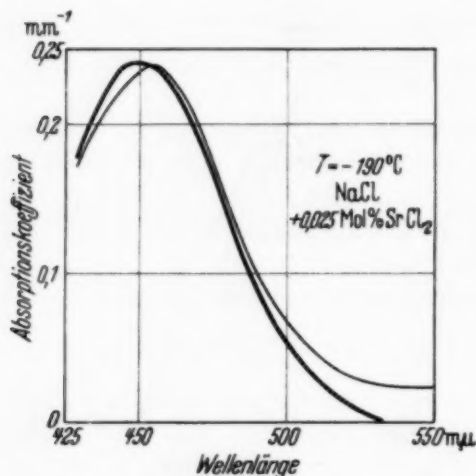


Fig. 14. Mit Luftultraviolett erzeugte Färbungsbande der Fig. 9 eines synthetischen NaCl-Kristalls mit 0,025 Mol % SrCl<sub>2</sub> Schmelzzusatz in Tieftemperatur im unerregten und vollerregten Zustande nach Abzug der von Pick isolierten Fremdstoffbande  $Z_1$  (Fig. 13). Die optische Erregung bewirkt auch hier eine Rotverschiebung des Bandenmaximums.

$F_2$ -Zentren, wobei jetzt die  $F'$ -Zentren in der Mehrzahl sind. Der bisher (Abschnitte 4, 6, 8 A) gehemmt gefundene Übergang  $F \rightleftharpoons F'$  ist hier sowohl optisch als auch thermisch ausführbar geworden. — Das in Fig. 11 wieder-gegebene Beispiel der Röntgenfärbung eines Kristalls mit SrCl<sub>2</sub>-Zusatz ist, wie bereits erwähnt, von vornherein durch das Fehlen einer merklichen Fremdstoffbande gekennzeichnet. Die Einstrahlung in die unerregte Färbungsbande führt auch hier — neben beträchtlicher Entfärbung — zu Rotverschiebung der Färbungsbande und damit zu reversibler Entstehung von  $F'$ -Zentren auf  $F$ -Zentren<sup>1)</sup>.

Die mechanische Erregbarkeit der Färbungszentren des zweiten Kristalltypus<sup>2)</sup> beschränkt sich für optisch unerregte Färbungen auf Entfärbungsvorgänge, die eine allgemeine Erniedrigung des Absorptionsspektrums ohne Änderung seiner Spektralverteilung herbeiführen. Der neue Zustand ist labil und optisch erregbar; nach stundenlangem Fortdauern der Belastung wächst die Absorption im Bandenmaximum unter gleichzeitiger Verminderung der Bandenbreite, wobei die optische Erregbarkeit immer mehr abnimmt. — Bei der optisch erregten, rotverschobenen Färbungsbande bewirkt der Verformungseingriff neben Entfärbung eine Verringerung der Rotverschiebung, die mit der Zeit fortschreitet, so daß das Absorptionsmaximum allmählich in die unerregte Normallage zurückkehrt, wobei

<sup>1)</sup> Die nach den Meßpunkten der Fig. 3 von Pick III gezeichnete Fig. 12 zeigt — wenn man gröbere Meßfehler ausschließt — für die optisch erregte Färbung deutliche Anzeichen der Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, die in der Wolffschen Meßreihe (Fig. 11) durch dichter liegende Meßpunkte gesichert ist. Bemerkenswert ist ferner die beträchtliche Bandenbreite der unerregten Färbung der Fig. 12, aus der ebenfalls hervorgeht, daß das nicht elektronengefärbte Kristallmaterial Picks starke Verspannungen besaß. —

<sup>2)</sup> Vgl. Wolff II, § 7, S. 523; ferner Wolff III.

auch wieder eine Erhöhung und Verschmälerung der Bande eintritt. Es scheint, daß die langsamen Veränderungen in beiden Fällen mit innerem Spannungsabbau des Kristallmaterials verbunden sind und dem gleichen Endzustande zustreben.

Die an den vollerregten Färbungen erhaltene Abnahme der Rotverschiebungen entspricht der unter ähnlichen Bedingungen beobachteten Bandenverschmälerung bei stark verspanntem zusatzfreiem Kristallmaterial (Abschnitt 6). Die an den Sr-haltigen Kristallen gleichzeitig beobachteten Veränderungen der Halbwertsbreiten der Färbungsbanden<sup>1)</sup> beruhen dagegen ausschließlich auf Veränderungen in der Stärke der Fremdstoffbanden. Insbesondere die nach vielstündiger Lastwirkung sowohl an unerregten als auch an erregten Färbungen gefundenen Bandenverschmälerungen bedeuten einen fortschreitenden *Abbau von  $Z_1$ -Zentren zugunsten von F-Zentren*. Ob der Übergang  $Z_1 \rightarrow F$  hier auch *optisch* ausführbar wird, ist nicht geprüft worden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der stark verspannte Kristalltypus auch bezüglich seiner optischen und mechanischen Erregungseigenschaften gegen den mäßig verspannten Typus durch *Anordnungsverschiedenheiten der F-Zentren* zu kennzeichnen ist. Ferner hat sich bestätigt (vgl. Abschnitt 7), daß der höhere Spannungsgehalt mit einer gesteigerten Bildungsmöglichkeit von  $F'$ -Zentren verbunden ist, wodurch ein *mengenmäßiges Überwiegen der  $F'$ -Zentren über die F-Zentren* und die *gegenseitige optische Umwandlung dieser beiden Zentrenarten* verwirklicht sind. Hier wurden demnach Färbungseigenschaften herausgezüchtet, in denen die *optische Erregung vorwiegend durch die Bildung von  $F'$ -Zentren bestimmt wird*, die Entstehung von  $F_2$ -Zentren dagegen zurücktritt. *Im allgemeinen ist daher die optische Erregung der Farbzentren von Salzkristallen durch die gleichzeitige Entstehung von  $F'$ -Zentren und  $F_2$ -Zentren bestimmt*; die Elektronenverteilung über beide Zentrenarten hängt ab vom Spannungsgehalt und von der *räumlichen Anordnung der F-Zentren in bezug auf die Eigenspannungsstellen des Kristallmaterials*.

**9. Schlußfolgerungen.** Die vorstehende Analyse der empirischen Erregungserscheinungen an den Farbzentren von Salzkristallen führt zu folgenden allgemeinen Ergebnissen:

1. *Die Färbungsbande der Salzkristalle ist im allgemeinen keine einheitliche F-Bande, sondern besteht aus sehr nahe benachbarten F- und  $F'$ -Banden, die optisch nicht trennbar sind, deren Überlagerung jedoch*

<sup>1)</sup> Vgl. Wolff II, § 7, S. 523; ferner Wolff III.



aus der Größe der Halbwertsbreite und ihrer Abhängigkeit vom Kristallzustand erkennbar ist.

2. Die gegenseitige thermische und optische Umwandlung von  $F$ - und  $F'$ -Zentren hängt vom Kristallzustand ab; sie kann in Grenzfällen völlig unterbunden sein oder sehr leicht vonstatten gehen.

3. Die gegenseitige thermische und optische Umwandlung von  $(F + F')$ -Zentren und  $F_2$ -Zentren ist gleichfalls vom Kristallzustand abhängig.

4. An den optischen Erregungsvorgängen sind neben den  $F$ -Zentren im allgemeinen sowohl  $F'$ - als auch  $F_2$ -Zentren beteiligt, wie durch Beispiele unmittelbar belegt erscheint.

5. Die Einflüsse des Kristallzustandes sind mindestens teilweise auf Unterschiede in der gegenseitigen räumlichen Anordnung der Zentrenarten sowie der Eigenspannungen des Kristallmaterials zurückzuführen. Nachdem das Temperaturgebiet der Erregungsvorgänge grundsätzlich dem Bereich der kristallinen Nichtgleichgewichtszustände angehört, ist eine völlige Beseitigung dieser Einflüsse unmöglich.

6. Die Herstellung der Farbzentren durch Elektroneneinwanderung in Hochtemperatur und Abschrecken von Gleichgewichtsfärbungen des Kristallmaterials dürfte wenigstens genügend gleichförmige „unerregte“ Zentrenverteilungen liefern. Die an solchen Färbungen bestimmten Ausbeuten für die optischen Umwandlungsvorgänge zwischen verschiedenen Zentrenarten sind nunmehr vom Grade ihrer Gleichverteilungen abhängig. Vollerregte Färbungen sind jedoch auch hier vom gesamten Fehlbauzustand des Kristalls abhängig.

7. Das Verfahren der Elektroneneinwanderung hat den Nachteil einer starken Begünstigung der Elektronenanlagerung an eingebaute Fremdatome. Man vermeidet dies durch photochemische Ausscheidung der Farbzentren bei Einstrahlung in den langwelligen Absorptionsausläufer des Kristallmaterials, sofern die Fremdbausteine daselbst keine lichtelektrisch wirkenden Absorptionsbanden besitzen.

Für die Förderung der vorstehenden Untersuchungen sei auch hier der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft verbindlichst gedankt.

Halle/Saale, Inst. f. theor. Phys. der Martin Luther-Univ., Febr. 1940.

## Interferometrische Untersuchungen an kondensierten Hohlkathodenentladungen \*).

Von **Heinz Wittke** aus Berlin-Charlottenburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1940.)

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, höherionisierte Spektren lichtstark und mit so geringen Linienbreiten zu erzeugen, daß interferometrische Messungen an ihren Linien gemacht werden können. So ließen sich die Spektren des zweifach ionisierten Scandiums, Yttriums, Lanthans, Wismuts und des vierfach ionisierten Praseodyms anregen und bei den vier ersten auch die Hyperfeinstrukturen untersuchen, was zur Bestimmung der magnetischen Kernmomente dieser Elemente führte.

### I. Problemstellung.

Die Berechnung des magnetischen Kernmoments  $\mu_I$  aus den Hyperfeinstruktur-Aufspaltungen von Spektrallinien ist durch die Goudsmit<sup>1)</sup>-Fermi-Segré<sup>2)</sup> Formeln ermöglicht, welche den Aufspaltungsfaktor  $a_j$  des Leuchtelektrons in einem bestimmten Energiezustand in Beziehung zu  $\mu_I$  setzen.

Es gilt für ein  $s$ -Elektron:

$$g_I = \frac{3 a \cdot n^{*3} 1838}{8 R \alpha^2 Z_i Z_a^2 \kappa(j, Z_i) \left(1 - \frac{ds}{dn}\right)} \quad \text{mit } Z_i = Z; \dots \quad (1)$$

und für ein  $l$ -Elektron ( $l = 1, 2, 3, \dots$  für  $p, d, f, \dots$  Elektronen):

$$g_I = \frac{a Z_i}{\Delta \nu^*} \frac{J(J+1)(l+\frac{1}{2}) 1838 \lambda(1, Z_i)}{l(l+1) \kappa(J, Z_i)} \quad \text{mit } Z_i = Z - 4 \dots \quad (2)$$

Hier bedeuten:  $Z_a$  = äußere effekt. Kernladungszahl,  $Z_i$  = innere effekt. Kernladungszahl,  $R$  = Rydberg-Konstante,  $n^*$  = effektive Quantenzahl,  $\alpha$  = Feinstrukturkonstante,  $\Delta \nu^*$  = Feinstrukturaufspaltung,  $\lambda, \kappa$  = Relativitätskorrekturen,  $1 - \frac{ds}{dn}$  = Ritz-Korrektur.

Dabei ist im Falle des I. Spektrums zu setzen  $Z_a = 1$ , im Falle des II. Spektrums  $Z_a = 2$  usw.

Zwischen  $g_I$  und  $\mu_I$  besteht die Beziehung  $\mu_I = g_I \cdot I \cdot \text{K. M.}$ , wenn  $\mu_I$  in Kernmagnetonen (K. M.) gerechnet wird.

Bei Termen, die durch das Zusammenwirken mehrerer Elektronen zustande kommen, bestehen zwar zwischen den Intervallfaktoren  $A_j$  dieser Terme und den Aufspaltungsfaktoren  $a_j$  allgemeingültige Beziehungen,

\*) D 11.

<sup>1)</sup> S. Goudsmit, Phys. Rev. **43**, 636, 1933. — <sup>2)</sup> E. Fermi u. E. Segré, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1932.

jedoch muß im allgemeinen zur Berechnung von  $\mu_I$  eine Extrapolation auf die Seriengrenze vorgenommen werden, die nicht ohne Willkür auszuführen ist.

Beispielsweise gilt für einen  $6s\,ns\,^3S_1$ -Term ( $n > 6$ )

$$A(^3S_1) = \frac{1}{2} (a_{6s} + a_{ns}). \quad (3)$$

Um aus dieser Relation den Wert von  $a_{6s}$  zu bestimmen, müßte man entweder die  $A$ -Faktoren einer Folge  $^3S_1$ -Terme ( $6s\,8s\,^3S_1$ ,  $6s\,9s\,^3S_1$  ...) kennen, um daraus unter der Annahme, daß das hochangeregte  $s$ -Elektron schließlich keinen Beitrag mehr zu  $A$  liefert, auf den Wert  $a_{6s}$  des isolierten  $6s$ -Elektrons zu extrapolieren, oder man muß, da solche Folgen selten zur Verfügung stehen, den Beitrag des  $ns$ -Elektrons abschätzen.

Aus dem so gefundenen Wert von  $a_{6s}$  errechnet man dann mit Hilfe von (1) das magnetische Kernmoment, indem man für  $Z_a$  den Wert 2 des Ions einsetzt und  $n^*$  aus dem II. Spektrum entnimmt.

Bei Elektronenhüllen mit vielen Elektronen in der äußersten Schale wird die Beteiligung der einzelnen Elektronen an der Hyperfeinstruktur kaum mehr quantitativ zu erfassen sein. Die viel größere Zahl der möglichen Elektronenterme gibt hier außerdem oft Anlaß zu gegenseitigen Störungen, welche die Beziehungen von der Art (3) aufheben, oder in unsicherer Weise modifizieren.

Alle letztgenannten Schwierigkeiten fallen bei dem Grundzustand  $^2S_{1/2}$  der alkaliähnlichen Spektren fort, nicht zuletzt auch die Gefahr der Störung durch andere Terme, da dieser Zustand innerhalb seines Spektrums weitaus die größte Hyperfeinstruktur besitzt. Für ihn gilt unmittelbar die Beziehung (1), die heute als weitgehend gesichert gelten muß.

Es ist daher bei den Elementen, die eine komplexe Elektronenhülle besitzen, erwünscht, alle Elektronen der äußeren Schale bis auf das letzte abzustreifen und Hyperfeinstruktur-Untersuchungen an seinem alkaliähnlichen Spektrum zu machen.

Um diese Spektren zu erhalten, bedarf es einer besonders intensiven Anregung.

Es sind bisher drei Methoden zur Erzeugung intensiver mehrfach ionisierter Spektren (II., III., ...) verwendet worden.

a) *Die elektrodenlose Entladung*, die es gestattet, das II. und III. (in seltenen Fällen auch das IV.) Spektrum der Elemente anzuregen. Die Linien, die dabei auftreten, sind bei richtiger Handhabung schmal genug, um die Hyperfeinstruktur in genügender Deutlichkeit herauskommen zu lassen. Diese Methode ist aber nur anwendbar, wenn es gelingt, durch Heizen des



Entladungsrohres genügenden Dampfdruck des Metalls oder eines geeigneten Salzes zu erzeugen, was in vielen Fällen nicht möglich ist.

b) *Der Vakuumfunke*, bei dem sich eine Kondensatorkette genügender Kapazität im Vakuum über zwei sich eng gegenüberstehende Elektroden entlädt. Das Elektrodenmaterial wird auch bei schwer verdampfenden Substanzen genügend durch diese Entladung zerstäubt und gleichzeitig in höheren Ionisationsstufen angeregt. Lichtquellen solcher Art sind zwar intensiv, zeigen aber durch Stark-Effekte usw. im allgemeinen große Linienbreiten, die fast immer das Hyperfeinstrukturbild teilweise oder vollständig verwischen.

c) *Die kapazitive Hohlkathodenentladung*, die unseres Wissens bisher nur einmal von Paschen<sup>1)</sup> zur Anregung von Al III und Si IV verwendet worden ist. Versuche über die Brauchbarkeit derartiger Lichtquellen für die Hyperfeinstruktur-Forschung liegen noch nicht vor. Im besonderen sind die so erzeugten Spektren noch nie mit Interferometern untersucht worden.

Im folgenden werden Versuche beschrieben, die sich eingehend mit der Frage beschäftigen, ob und in welchem Ausmaß kondensierte Hohlkathodenentladungen geeignet sind, höhere Ionisationen der Atome anzuregen und der Erforschung der Kernmomente zu dienen.

## II. Versuchsanordnung.

a) *Die verwendeten Lichtquellen.* Das Prinzip der kondensierten Hohlkathodenentladung ist denkbar einfach. Eine von einem großen Induktor oder einem Hochspannungsgerät über einen Widerstand  $R$  aufgeladene Kondensatorbatterie ( $C$ ) entlädt sich jeweils nach Erreichen der Zündspannung einer Luftfunkenstrecke ( $F$ ) über die Selbstinduktion  $L$  und das eigentliche Entladungsgefäß  $HK$ , das als Hohlkathode ausgebildet ist (s. Fig. 1).

Diese Anordnung wurde nach längeren Voruntersuchungen in einer ähnlich der von Paschen angegebenen Form verwendet und erlaubte nach mannigfachen Verbesserungen in völlig zuverlässigem und gleichmäßigem Arbeiten Belichtungszeiten bis zu 12 Stunden. Die von Schüler her bekannte Ganzmetallbauart hat sich in dieser Entladungsform nicht bewährt.

In Fig. 2, 3, 4 sind drei verschiedene Bauarten solcher Hohlkathoden wiedergegeben, von denen Form 1 und 2 für Versuche mit ungekühlter,

<sup>1)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 142, 1923.

3 für solche mit gekühlter Kathode verwendet wurden. Das Entladungsgefäß besteht in allen drei Formen aus Glas, das innen als Hauptteil das Kathodenröhrchen enthält; letzteres besteht in Form 1 und 2 aus ausgeheizter Kohle, in Form 3 aus Metall. Alle Metallhalterungen und soweit wie möglich auch die Anoden-Kathodenröhrchen wurden durch Überschieben passender Glasröhrchen der Entladung entzogen.

Dabei mußte sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Glasumhüllungen am Kathoden- wie am Anodenende auf eine Länge von einigen Zentimetern

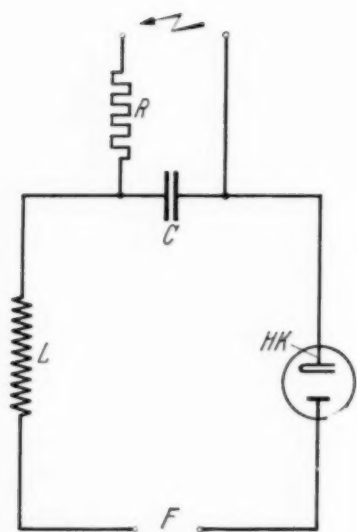


Fig. 1. Anordnung für eine kondensierte Hohlkathodenentladung.

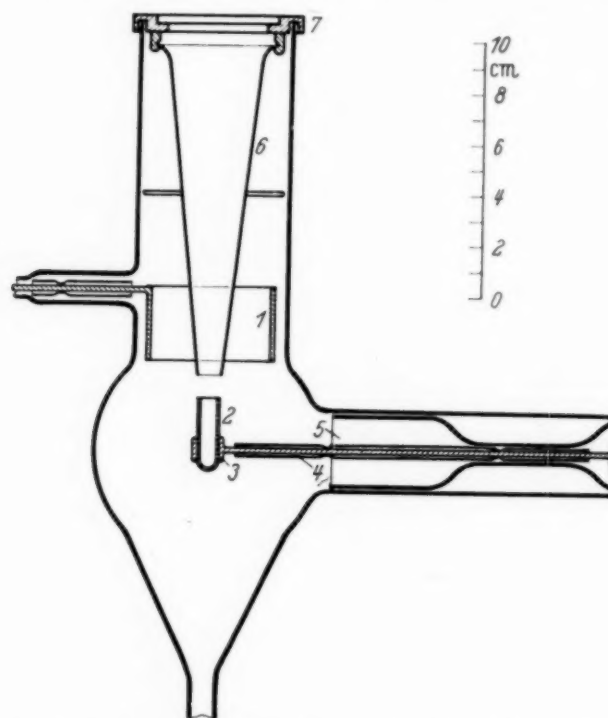


Fig. 2. Skizze des Hohlkathodenrohres (Form 1).  
1 Anodenzyylinder (Al). 2 Kathodenröhrchen. 3 Kathodenhalter. 4, 5 Glasröhrchen zur Absperrung der Entladung. 6 Glastrichter zur Ausschaltung des Anodenlichts. 7 Messingring zum Aufkitten des Quarzfensters.

an keiner Stelle mit der Elektrode in Berührung kamen, sondern diese hier möglichst zentrisch mit ganz geringem Abstand von etwa 0,5 mm umgaben.

Diese Maßnahme war ein sehr wirksames Mittel, um störende Nebenentladungen zu vermeiden und die durchgehende Elektrizitätsmenge ganz im Innern des Hohlkathodenröhrchens zu „konzentrieren“. Besonders günstig für diese Art der Anregung arbeitete die Form 2; hier bestand die Anode ebenfalls aus einem gegenüber der Kathode etwas kürzeren, aber weiteren Kohleröhrchen; sie leuchtete in der zweiten Halbwelle der Stoßentladung fast ebenso intensiv wie das eigentliche Kathodenröhrchen und gab besonders bei Verwendung eines Funkeninduktors eine erhebliche

Intensitätssteigerung. Außerdem wurden durch Verwendung von Kohle statt Aluminium, wie bei der Form 1, viele störende Linien, die dem Spektrum des Anodenmetalls angehörten, vermieden.

Es ist selbstverständlich, daß alle Kanten der Elektroden sorgfältig verrundet und nach Möglichkeit auch die Oberflächen poliert werden mußten.

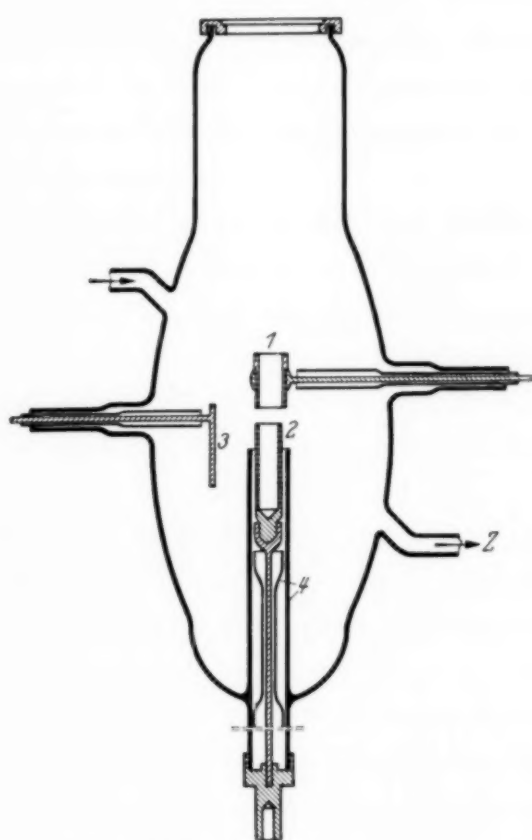


Fig. 3. Skizze des Hohlkathodenrohres (Form 2).

1 Anodenröhrchen. 2 Kathodenröhrchen mit konisch gebohrtem Halter. 3 Hilfselektrode zum Ausheizen und Formieren der Kohleröhrchen. 4 Glasabschirmröhrchen. Z Zirkulationsstutzen.

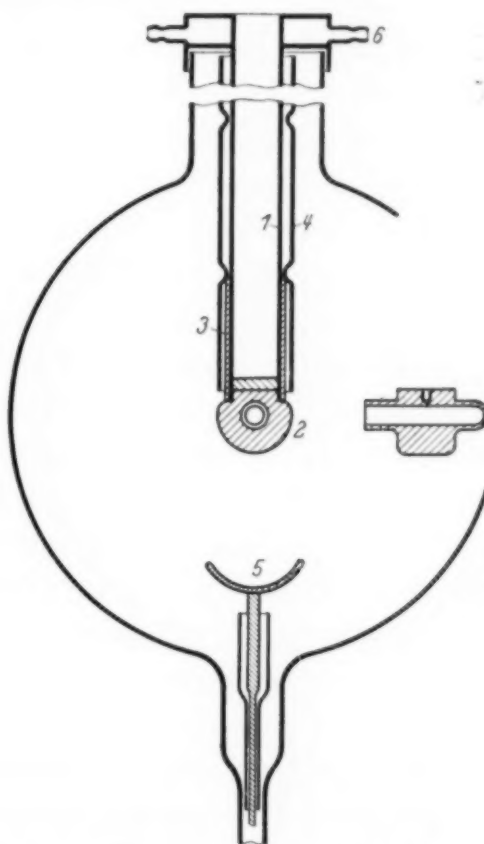


Fig. 4. Skizze des Hohlkathodenrohres (Form 3).

1 Kühlrohr aus Neusilber. 2 Aufschraubbarer Kathodenkörper (Al mit eingegossenem Metallmantel). 3 Al-Rohr als Zerstäubungsschutz. 4 Glasabschirmzylinder. 5 Anode (Al). 6 Wasserkühlung der Kittstelle.

Alle Lichtquellen wurden nach oben durch Quarzfenster verschlossen. Das Füllgas der Hohlkathode wurde durch ständiges Zirkulieren über Adsorptionskohle und Kühlung in flüssiger Luft reingehalten; als Füllgas diente Helium.

b) *Die elektrische Anordnung.* Die zur Anregung nötige Spannung lieferte bei einem Teil der Versuche ein großer Funkeninduktor (etwa 40 cm Schlagweite).

Als Unterbrecher diente ein größerer rotierender Hg-Unterbrecher mit Leuchtgasatmosphäre. Die nötige Kapazität wurde bei dieser Spannungs-



quelle aus einer Batterie von Leydener Flaschen gebildet bis zu einem Gesamtwert von  $11 \times 3000$  cm. Sie wurden zweckmäßig über Silitwiderstände an den Induktor gelegt, was einen sehr gleichmäßigen Funkenübergang gewährleistete.

Die Luftfunkenstrecke trug Zinkkugeln von 1 cm Durchmesser und war in einem schalldämpfenden Porzellankasten eingebaut, dessen Boden mit Kondensatoröl bedeckt war. Hierdurch konnten Gleitfunken längs der Kastenwände sicher unterdrückt werden.

Als Selbstinduktion dienten Kurzwellenspulen mit je 40 Windungen und 5 cm Durchmesser.

In anderen Fällen wurde an Stelle des Induktors ein Hochspannungsgerät benutzt, das 10 kV bei einer Belastung von 1 Amp. leistete. Bei dieser Spannungsquelle fanden Ölpapierkondensatoren von Hydra mit einer Kapazität bis zu  $1,3 \mu\text{F}$  Verwendung. Aufgeladen wurden sie über einen Kordelwiderstand von  $0,1 \text{ M}\Omega$  im Ölbad, das durch Kühlschlangen auf niedriger Temperatur gehalten werden konnte. Die Funkenlänge betrug 3 bis 4 mm.

c) *Die optische Anordnung.* Als Vorzerleger für das Pérot-Fabry-Etalon diente ein großer Zweiprismen-Quarzapparat von Steinheil. Die Quarzplatten des Etalons trugen eine Hochheim-Verspiegelung.

Es wurde mit Etalon-Abständen von 2,5 bis 18 mm gearbeitet. Die Justierung der ganzen Anordnung wurde mit dem Spektrum einer Gleichstromhohlkathode vorgenommen, die je nach dem Spektralbereich mit entsprechenden Substanzen beschickt wurde.

Verwendet wurden zwischen 4000 und  $2600 \text{ \AA}$  Agfa-Ultraviolett-Platten, im blauvioletten Gebiet Agfa-Ultra-Spezial.

### *III. Bedingungen zur günstigen Anregung höherer Ionisationsstufen.*

Es ist bereits für die Gleichstromentladung in der Hohlkathode charakteristisch, daß — falls das zweite Spektrum überhaupt zur Anregung kommt — die Funkenlinien am Rand der Kathode im allgemeinen stärker hervortreten als in der Mitte, was sich im Vorzerleger dadurch bemerkbar macht, daß diese Linien am oberen und unteren Rande intensiver sind als in der Mitte, oft in der Mitte sogar völlig fehlen.

Dieses Phänomen ist verschiedentlich zur Unterscheidung von erstem und zweitem Spektrum benutzt worden (bei der Multipllettanalyse). Ganz entsprechend verhalten sich die verschiedenen Ionisationsstufen bei der kondensierten Entladung in der Hohlkathode. Ist eine genügende Substanzmenge in der Hohlkathode vorhanden, etwa in der Weise, daß die innere

Kathodenwandung aus einem massiven Zylinder eines leicht zerstäubbaren Materials besteht, so wird bei gewissen Werten von Füllgasdruck, Spannung, Kapazität und Selbstinduktion das höher angeregte Spektrum nur im Randleuchten zu beobachten sein, während die niedrigen Ionisationsstufen über den ganzen Kathodenquerschnitt — sogar mit Bevorzugung der mittleren Teile — leuchten.

Steigerung der Stoßfunkenlänge oder der Kapazität, d. h. Erhöhung der durch die Kathode gehenden Elektrizitätsmenge, bewirkt dann ein Breiterwerden des Randleuchtens, das schließlich den ganzen Kathodenquerschnitt ausfüllt.

Durch Einschalten von Selbstinduktionen wird die Intensität des gesamten Spektrums verringert und etwa vorhandener Untergrund zwischen den Linien weggenommen.

Der Einfluß der Druckabhängigkeit war ziemlich schwer eindeutig festzulegen, weil bei niedrigen Drucken (0,5 mm) gern Nebenentladungen auftraten und damit außer der Vortäuschung einer allgemeinen Intensitätsschwächung gleichzeitig der Eindruck einer Kapazitätsverminderung hervorgerufen wurde. Erst nach Ausschließung aller derartigen Fehlerquellen konnte festgestellt werden, daß eine Intensitätsabwanderung in den Linien selbst von den Rändern nach der Mitte vor sich geht, so daß sie hier sogar teilweise intensiver werden als am Rande. Bei hohem Füllgasdruck (etwa 10 mm) setzt die Entladung leicht in großen, das Spektrum der höheren Ionisationsstufen zeigenden helleuchtenden Fünkchen an, die sichtbare Spuren auf dem Kathodenmetall hinterlassen, während mit abnehmendem Druck in größerer Zahl kleine gleichmäßig verteilte Fünkchen als Lichtsaum die Kathodenwand bedecken. Bei leicht verdampfbarem Kathodenmaterial geht diese Erscheinung in ein ganz homogenes Leuchtphänomen über. Hat man das Kathodenmaterial aus einem leicht zerstäubenden Material gewählt, so ist es im allgemeinen gleichgültig, ob in dem Zylinder auch noch loses Pulver derselben Substanz liegt; anders dagegen bei schwer zerstäubenden Metallen, wie z. B. Aluminium. Hier ruft das Einlegen von Al-Pulver eine ganz bedeutende Intensitätssteigerung hervor, die leicht so groß werden kann, daß die Füllgaslinien völlig zurücktreten.

Unter diesen Bedingungen kommen die höheren Ionisationsstufen bei einem Mindestmaß an elektrischer Energie stark und gleichmäßig über den Querschnitt leuchtend hervor.

*Zusammenfassend* läßt sich auf Grund dieser Untersuchungen sagen: Wenn man ohne Rücksicht auf die zur interferometrischen Untersuchung unbedingt notwendige Linienschärfe nur darauf ausgeht, höhere Ionisations-

stufen bei den hier verwendeten Spannungen (5000 bis 30000 Volt) zu erreichen, so hat man in erster Linie für die Erzeugung eines genügenden Metaldampfdruckes im Hohlkathodenraum zu sorgen, sei es, daß die Metallatome aus der festen Wand, sei es, daß sie aus feinem Pulver durch Anprall einer genügenden Zahl von Ionen in den Entladungsraum gebracht werden.

Der sich in der Hohlkathode durch die sehr hohe Momentanstromdichte einstellende Kathodenfall wird dann meist ausreichen, um eine genügende Anregung höherionisierter Atome zu gewährleisten.

Gleichzeitig darf der Füllgasdruck nicht zu groß bemessen sein (einige Millimeter Hg), damit das Leuchten über den Hohlkathodenraum einigermaßen gleichmäßig verteilt ist.

#### *IV. Bedingungen zur Erzeugung schmaler Linien.*

Betrachtet man die Linien einer derartigen Entladung in einem Pérot-Fabry-Etalon, so zeigen sie solche Halbwertsbreiten, daß selbst bei Linien, die keine Hyperfeinstruktur aufweisen, auch bei kleinsten Etalon-Abständen das ganze Dispersionsgebiet praktisch verschmiert wird. Auf einem intensiven Untergrund sieht man schwach ausgebildete breite Maxima. Der Untergrund deutet auf eine langsam abfallende Linienform hin, die sicher keine Doppler-Verteilung ist. Man ist zunächst geneigt, als Ursache Stark-Effekt-Verbreiterungen in Rechnung zu stellen. Jedoch zeigt das Experiment, daß eine solche Linienverbreiterung — wenigstens als Hauptursache — nicht anzunehmen ist. Sorgt man nämlich dafür, daß die Substanzmenge in der Hohlkathode geringer wird, so beobachtet man, daß ohne Veränderung der elektrischen Bedingungen die Komponenten deutlicher heraustreten, der Untergrund schwächer wird. Dieser experimentelle Befund, auf den weiter unten an Hand von entsprechenden Aufnahmen näher eingegangen wird, ist bei allen untersuchten Stoffen in gleicher Weise beobachtet worden, gleichgültig, ob es sich um leichte oder schwere Atome handelt.

Aufnahmen, die solches Verhalten an einer geeigneten Sc-Linie wiedergeben, sind in Fig. 5<sup>1)</sup> zu sehen.

Ausgegangen wird dabei von einigen Milligrammen  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  in einer gut gereinigten Kohlehohlkathode, die durch eine Gleichstromentladung möglichst gleichmäßig über die Innenwandung verteilt worden sind (Formierung). Zu Beginn der kapazitiven Entladung beobachtet man Interferometerbilder, wie sie Fig. 5a zeigt. Die Halbwertsbreite der Linien beträgt

<sup>1)</sup> Auf den Originalaufnahmen tritt die Abhängigkeit von den einzelnen Parametern deutlicher hervor.



etwa  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  (d. h. ungefähr das Zehnfache der Linienbreite einer luftgekühlten Gleichstromhohlkathodenentladung, die hauptsächlich Doppler-Verbreiterung zeigt).

Nach längerem Brennen verarmt der Entladungsraum an Sc-Atomen, was sich äußerlich dadurch bemerkbar macht, daß die Füllgaslinien und nicht die Sc-Linien die Farbe der Entladung bestimmen (Fig. 5b). Nur



Fig. 5a.

Entladung brennt vornehmlich im Sc-Dampf.

Funkenlänge  $F = 7 \text{ mm.}$   
Druck  $p = 6 \text{ mm Hg.}$   
Kapazität  $C = 8000 \text{ cm.}$



Fig. 5b.

Entladung im Umschlag auf He-Farbe.

$F = 7 \text{ mm.}$   
 $p = 6 \text{ mm Hg.}$   
 $C = 12000 \text{ cm.}$

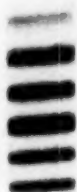


Fig. 5c.

$F = 7 \text{ mm.}$   
 $p = 1 \text{ mm Hg.}$   
 $C = 16000 \text{ cm.}$

A —  
B —

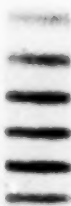


Fig. 5d.

$F = 6 \text{ mm.}$   
 $p = 0,5 \text{ mm.}$   
 $C = 8000 \text{ cm.}$

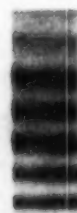


Fig. 5e.

$F = 10 \text{ mm.}$   
 $p = 0,5 \text{ mm Hg.}$   
 $C = 22000 \text{ cm.}$

Reine He-Entladung mit nur geringem Sc-Gehalt.

am Rande der Hohlkathode ist ein Funkenkranz zurückgeblieben, in dem die Sc III-Resonanzlinien relativ stark zu beobachten sind. Geht man jetzt mit dem Füllgasdruck herunter, so verschwinden die Fünkchen, und es bildet sich allmählich ein breiter werdender blauer Lichtsaum aus; bei sehr kleinen Füllgasdrücken ( $\sim 0,5 \text{ mm Hg}$ ) erhält man schließlich Sc-Linien vom Charakter der des Füllgases. Die Linienbreiten betragen jetzt etwa  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , d. h. noch etwa das Doppelte der einer wassergekühlten Gleichstromhohlkathodenentladung (s. Fig. 5c).

Jetzt lassen sich nach Verringerung der durchgehenden Elektrizitätsmenge in dieser substanzarmen Entladung die Linien noch schmaler machen (s. Fig. 5d).

Umgekehrt kann zwar durch kräftige Erhöhung der elektrischen Daten allein wiederum eine Linienverbreiterung und ein damit verbundenes stärkeres Hervortreten des Untergrundes herbeigeführt werden, jedoch erreicht man damit bei weitem nicht die Ausmaße, die bei den substanzreichen Entladungen oben beschrieben wurden (dazu Fig. 5e).

Die hier geschilderte Abhängigkeit der Linienform von den Versuchsbedingungen, in erster Linie vom Eigengasdruck der zugesetzten Substanzen, ist bei allen untersuchten Stoffen in gleicher Weise beobachtet worden, unabhängig davon, ob die Kathode im Betrieb heiß wurde, oder ob sie mit flüssiger Luft gekühlt war.

Die Verbreiterung der Linien in dem beobachteten Ausmaß kann daher nur zum geringen Teil durch hohe Momentanfeldstärken (Stark-Effekt) oder hohe Geschwindigkeiten der leuchtenden Teilchen (Doppler-Effekt) hervorgerufen sein. Sie beruhen vielmehr in erster Linie auf der Beeinflussung durch gleichartige Atome infolge des relativ hohen Eigendampfdruckes des zerstäubten Materials<sup>1)</sup>.

Der hier verwendete Füllgasdruck verursacht noch keine merkliche Stoßverbreiterung, während Eigengasdruck von einigen Millimetern Hg bei den Resonanzlinien des Natriums bereits eine Linienform hervorruft, deren Breite einer zehnfachen Doppler-Breite entspricht. Die örtlich herausgeschlagenen „Dampfwölkchen“ können, wenn das Füllgas das schnelle Abdiffundieren verhindert, beträchtliche Eigengasdrucke besitzen, bei denen die Atome infolge der intensiven Anregung zu beträchtlichen Teilen im hochionisierten Zustand sind. Da die hier untersuchten Linien größtenteils D-Liniencharakter haben (es sind meist  $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2, 3/2}$ -Übergänge), so kann man aus dem Vergleich mit der Kopplungsverbreiterung der Na-D-Linien schließen, daß in den Fünkchen, die am Hohlkathodensaum beobachtet werden, Partialdrucke des zerstäubten Materials von größenordnungsmäßig 10 mm Hg auftreten müssen, deren Atome zu einem erheblichen Prozentsatz, vielleicht sogar überwiegend, dreifach ionisiert sind. Das gilt sicher für die untersuchten Resonanzlinien vom Sc III, Y III, La III.

Am genauesten ließen sich die Linienbreiten beim Y III abschätzen, da dessen Linien alle einfach sind (eine Hyperfeinstruktur ist nicht beob-

<sup>1)</sup> Es ist ja bekannt, daß eine Kopplungsverbreiterung viel stärker auf die Linienform wirkt als Stöße mit Fremdgasatomen.

achtbar), so daß bei niedrigen Eigendampfdrucken hohe Etalon-Abstände verwendet werden konnten (18 mm).

# V. Einige Anwendungen der Methode zur Bestimmung magnetischer Kernmomente.

Wie unter (1) bereits auseinandergesetzt wurde, läßt sich speziell aus den Resonanzlinien  $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$  der alkaliähnlichen Spektren das magnetische Moment  $\mu_I$  eines Atomkerns berechnen, wenn es gelingt, aus den beobachteten Strukturen die Aufspaltungsfaktoren des  $^2S_{1/2}$ -Terms und eventuell des  $^2P_{1/2}$ -Terms zu bestimmen. Allerdings ist es dazu nötig, das mechanische Kernmoment  $I$  zu kennen, etwa aus dem I. oder II. Spektrum. Denn eine

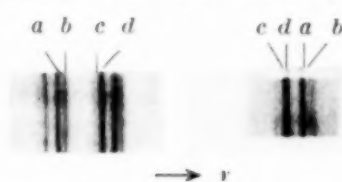


Fig. 6a. Aufspaltungsbild der Linie  $\lambda = 3518 \text{ \AA}$  bei 3 mm Etalonabstand.

Anregungsbedingungen:  
 $F = 5$ ,  $p = 0,6 \text{ mm Hg}$ ,  $C = 8000 \text{ cm}$ .

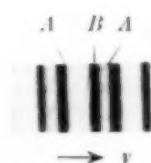


Fig. 6b. Aufspaltungsbild der Linie  $\lambda = 3172 \text{ \AA}$  in zwei Ordnungen bei 3 mm Etalonabstand.

Anregungsbedingungen:  
 $F = 4,5 \text{ mm}$ ,  $p = 0,5 \text{ mm Hg}$ ,  $C = 6000 \text{ cm}$ .

Bestimmung von  $I$  aus den genannten Übergängen ist nicht möglich, da diese wegen ihres elektronischen Impulsmomentes  $J = 1/2$  für alle  $I \geq 1/2$  nur zweifach aufspalten.

Der  $^2P_{3/2}$ -Term, der in mehrere Hyperfeinstruktur-Terme aufspaltet und der außerdem durch die Zahl seiner Hyperfeinstruktur-Terme oder die Intervallverhältnisse eine Aussage über  $I$  geben könnte, besitzt eine so geringe Kopplung mit dem Kernmagneten, daß seine Hyperfeinstruktur kaum auflösbar ist. Zur Auswertung von  $\mu_I$  stehen für  $^2S_{1/2}$ -Terme die Formel (1), für  $^2P_{1/2}$ -Terme die Formel (2) zur Verfügung. Untersucht wurden die Resonanzlinien vom Sc III, Y III und La III.

a) Sc III. Über die Bestimmung des magnetischen Moments des Sc-Kerns nach dieser Methode wurde bereits an anderer Stelle berichtet<sup>1)</sup>.

b) La III. Während Sc so schwer verdampfbar ist, daß ein III. Spektrum nicht mit der Hochfrequenzmethode erfaßt werden kann, läßt sich, da das Lanthanchlorid schon bei relativ niedrigen Temperaturen genügenden Dampfdruck hat, La III mit der Hochfrequenzmethode anregen. Es liegen daher bereits Hyperfeinstruktur-Untersuchungen an den Resonanzlinien dieses Spektrums vor<sup>2)</sup>, die allerdings mit einem Gitter als Spektralapparat

<sup>1)</sup> H. Kopfermann u. H. Wittke, ZS. f. Phys. **105**, 18, 1937. —

<sup>2)</sup> F. Crawford u. Ns. Grace, Phys. Rev. **47**, 536, 1935.



aufgenommen sind und keinen Anspruch auf interferometrische Genauigkeit machen können. Das mechanische Moment  $I$  des La ist aus Hyperfeinstruktur-Messungen im La I Spektrum<sup>1)</sup> bekannt.

In Fig. 6a, b sind die mit einer kapazitiven Hohlkathodenentladung angeregten und mit Péro Fabry aufgenommenen La III-Resonanzlinien:

$$\lambda = 3518 \text{ \AA} ({}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2})$$

und

$$\lambda = 3172 \text{ \AA} ({}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2})$$

abgebildet. Erwartungsgemäß zeigt der Übergang  ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$  vier Komponenten, die von den Aufspaltungen der beiden Terme herrühren. Das zugehörige Termschema ist in Fig. 7a gezeichnet.

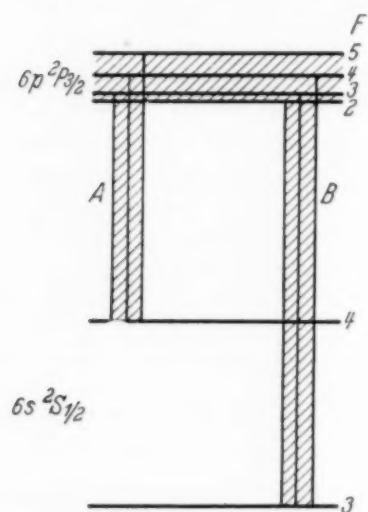


Fig. 7a. Termschema und Aufspaltungsbild von  $\lambda = 3518 \text{ \AA}$ .

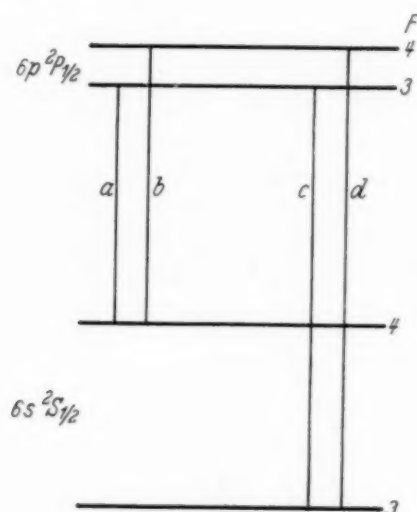


Fig. 7b. Termschema und Aufspaltungsbild von  $\lambda = 3172 \text{ \AA}$ .

Die einzelnen Komponenten sind voll aufgelöst. Ihre Abstände liefern unmittelbar:

$$\begin{aligned} \delta\nu(6s\ 2S_{1/2}) &= 1,076 \text{ cm}^{-1}, & a_{6s} &= 0,270 \text{ cm}^{-1}, \\ \delta\nu(6p\ 2P_{1/2}) &= 0,242 \text{ cm}^{-1}, & a_{6p} &= 0,060 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> H. E. White u. O. E. Anderson, Phys. Rev. **44**, 128, 1933.

Der erste Wert ist auf etwa 1 %, der letzte auf 5 % genau. In Formel (1) ist zur Berechnung von  $\mu_I$  gesetzt:

$$\begin{aligned} Z_i &= Z = 57, & Z_a &= 3; \\ n^* &= 2,646, & z &= 1,43; \\ 1 - \frac{ds}{dn} &= 1,05, & I &= 7/2 \end{aligned}$$

entsprechend in Formel (2):

$$\begin{aligned} \Delta\nu^* &= 3095 \text{ cm}^{-1}, & Z_i &= Z - 4 = 53, \\ z &= 1,35, & \lambda &= 1,06. \end{aligned}$$

Dann erhält man

$$\mu_I = 2,73 \text{ K. M. aus } {}^2S_{1/2}$$

bzw.

$$\mu_I = 2,94 \text{ K. M. aus } {}^2P_{1/2}.$$

Der Übergang  $6s {}^2S_{1/2} - 6p {}^2P_{3/2}$  spaltet nur zweifach auf, was darauf hindeutet, daß der  ${}^2P_{3/2}$ -Term, wie erwartet, keine meßbare Aufspaltung zeigt. Immerhin ist die gemessene Aufspaltung der Linie nicht genau gleich derjenigen des  ${}^2S_{1/2}$ -Terms, ein Hinweis dafür, daß eine geringe Hyperfeinstruktur des  ${}^2P_{3/2}$ -Terms vorhanden ist. Die theoretisch geforderte Struktur des  ${}^2P_{3/2}$ -Terms geht aus dem Termschema Fig. 7b hervor. Nach einem Verfahren, das früher mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, errechnet man für den  ${}^2P_{3/2}$ -Term ein:

$$\begin{aligned} \delta\nu(6p {}^2P_{3/2}) &= 0,12 \text{ cm}^{-1} \\ a_{6p}({}^2P_{3/2}) &= 0,010 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad z = 1,06;$$

Formel (2) liefert für diesen  $a$ -Wert ein

$$\mu_I = 3 \text{ K. M.}$$

Da das  $\mu_I$ , das aus  $a_{6s}$  gewonnen ist, weitaus die größte Genauigkeit beansprucht, so muß als bester Wert für  $\mu$  angegeben werden:

$$\mu_I = 2,76 \text{ K. M.}$$

c) Y III. Beim Yttrium sind bisher das I. und II. Spektrum auf seine Hyperfeinstruktur untersucht worden. Das Ergebnis war negativ: Keine der beobachteten Linien zeigte Strukturen. Das magnetische Moment des Yttriumkerns muß also sehr klein sein. Über das  $I$  des Kerns kann daher keine Aussage gemacht werden.

Untersuchungen an den Resonanzlinien des Y III, die mit der hier verwendeten Anregung erzeugt wurden (s. Fig. 8), ergaben, daß auch diese Linien selbst bei hohen Etalon-Abständen (18 mm) keine Hyperfeinstruktur

<sup>1)</sup> H. Kopfermann u. H. Wittke, ZS. f. Phys. **105**, 18, 1937.

zeigen. Aus dieser Beobachtung läßt sich eine Abschätzung der oberen Grenze des magnetischen Y-Kernmoments geben, wenn man annimmt, daß die Aufspaltung des  $2S_{1/2}$ -Terms höchstens gleich der halben beobachteten Halbwertsbreite ist. Diese wurde zu  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Setzt man daher  $\delta\nu(2S_{1/2}) \leq 0,05 \text{ cm}^{-1}$ , so folgt unter Verwendung von

$$n^* = 2,5; \quad Z_a = 3; \quad Z = Z_i = 39$$

ein Wert von

$$\mu_I \leq 0,1 \text{ K. M.};$$

dabei ist  $I = 1/2$  gesetzt. Für größere Werte von  $I$  wird  $\mu_I$  noch kleiner.

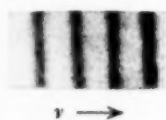


Fig. 8.

Aufspaltungsbild der Linie  $\lambda = 2817 \text{ \AA}$  ( $5s \ 2S_{1/2} - 5p \ 2P_{3/2}$ ) bei 8 mm Etalonabstand.

Anregungsbedingungen:

$F = 5 \text{ mm}$ ,  $p = 0,6 \text{ mm Hg}$ ,  $C = 8000 \text{ cm}$ .

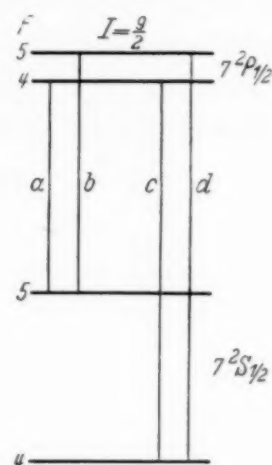


Fig. 9. Term- und Aufspaltungsbild von  $\lambda = 4561 \text{ \AA}$ .

d) Pr V. Praseodym V ist ebenfalls alkaliähnlich. Die Resonanzlinien wurden aus einer Art Mosley-Diagramm der Term-Kombination  $6s \ 2S_{1/2} - 6p \ 2P_{1/2, 3/2}$  vom Cs I, Ba II, La III, Ce IV auf das Pr V extrapoliert. Mit den neuesten Termwerten des Ce IV<sup>1)</sup> wäre die Lage dieser Linien bei  $2380 \text{ \AA}$  für  $2S_{1/2} - 2P_{1/2}$  und  $2040 \text{ \AA}$  für  $2S_{1/2} - 2P_{3/2}$  zu suchen. In einer älteren Arbeit<sup>2)</sup> wurde aus einem solchen Diagramm die gleiche Linie ermittelt, aber dafür ältere Cer-Werte benutzt, die von den neuen Arbeiten etwas abweichen. Die Autoren legen sie in eine Gegend von  $2295 \text{ \AA}$  für  $2S_{1/2} - 2P_{1/2}$ , wo tatsächlich eine sehr intensive Linie liegt, die auch in dieser Arbeit als stärkste Linie gefunden wurde. Sie zeigte aber keinerlei Struktur, so daß sie sicher nicht die gesuchte sein kann. Außerdem kann auf Grund der neueren Cer-Arbeiten diese Linie schon von vornherein ausgesondert werden. Auf einer Orientierungsaufnahme konnten zwei recht intensive Praseodymlinien bei  $2378 \text{ \AA}$  und  $2381 \text{ \AA}$  gefunden werden, die mit der aus dem Diagramm extrapolierten Linie  $6s \ 2S_{1/2} - 6p \ 2P_{1/2}$  identisch sein könnten. (Anregungsbedingungen:  $10 \text{ kV}$ ,  $C = 1,25 \text{ \mu F}$ ;

<sup>1)</sup> R. J. Lang, Canad. Journ. of Res. **14**, 1936. — <sup>2)</sup> R. Gibbs a. H. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 551, 1926.



$P = 4 \text{ mm Hg}$ ); leider konnten sie im Interferometer trotz enger Spaltblende nicht sauber photographiert werden.

e) Bi III. Schließlich wurden einige Versuche am Wismut III gemacht, das ein erdenähnliches Spektrum besitzt und daher nach den eingangs gemachten Bemerkungen ebenfalls als ein Ein-Elektronenproblem bezüglich der Hyperfeinstruktur angesehen werden kann. Gemessen wurde der Übergang  $6s^2 7s \, ^2S_{1/2} - 6s^2 7p \, ^2P_{1/2}$ ;  $\lambda = 4561 \text{ \AA}$  (s. Fig. 9). Beide Terme spalten groß auf, es ist:

$$\begin{aligned}\delta\nu(^2S_{1/2}) &= 2,360 \text{ cm}^{-1}, & a_{7s} &= 0,472, \\ \delta\nu(^2P_{1/2}) &= 0,540 \text{ cm}^{-1}, & a_{7p} &= 1,08.\end{aligned}$$

Daraus errechnet sich  $\mu_I$  unter Benutzung der Werte:

$$\begin{aligned}Z &= 83, & \kappa &= 2,47; & \lambda &= 1,19, \\ 1 - \frac{ds}{dn} &= 1,04,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\kappa &= 2,2 \quad (Z_i = 79) \\ n^* &= 2,98, & \Delta\nu &= 5135 \text{ cm}^{-1}, & I &= 9/2; \\ \mu_I &= 3,45 \text{ K. M. aus dem } 7s \, ^2S_{1/2}\text{-Term und} \\ \mu_I &= 4,2 \text{ K. M. aus dem } 7p \, ^2P_{1/2}\text{-Term.}\end{aligned}$$

Über diese Linie liegt eine Gittermessung von Goudsmit<sup>1)</sup> vor, die zu gleichen  $\mu_I$ -Werten führt. Eine von Arvidson<sup>2)</sup> am Grundterm  $6^2S_{1/2}$  des Bi V vorgenommene Gittermessung ( $\delta\nu = 13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu_I = 3,5$ ) steht damit ebenfalls in Übereinstimmung.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. H. Kopfermann ausgeführt. Ihm besonders danke ich für seine wertvollen Anregungen und die stete Unterstützung. Auch Herrn Prof. Geiger danke ich für die Überlassung von Institutsmitteln.

Aus äußeren Gründen konnte diese schon seit einem Jahre abgeschlossene Arbeit erst jetzt veröffentlicht werden.

<sup>1)</sup> S. Goudsmit-Fischer, Phys. Rev. **37** (2), 1057, 1931. — <sup>2)</sup> G. Arvidson, Ann. d. Phys. **12**, 817, 1932.

## Über die ultraviolette Strahlung einer unselbständigen Gasentladung\*).

Von Werner Schwiecker in Jena.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1940.)

Es wurden mit einer Zählrohranordnung Untersuchungen über die Eigenschaften der UV-Strahlung einer unselbständigen, zwischen ebenen Elektroden brennenden Gasentladung durchgeführt. Die Intensität der verschiedenen Wellenlängengebiete der Strahlung, gemessen an der Photoelektronenausbeute im Zählrohr, wurde durch Absorptionsversuche mit Filtern bekannter Durchlässigkeitsbereiche bestimmt und der Absorptionskoeffizient der Strahlung im Gas (Luft, Wasserstoff) aus der Abnahme der Strahlungsintensität mit wachsender Entfernung von der Entladungsstrecke errechnet. Diese Untersuchungen führten zu folgendem Ergebnis: Der Hauptanteil der Strahlung, der etwa 90% der gesamten Photoelektronenausbeute im Zählrohr verursacht, hat Wellenlängen unter 1000 Å; der Absorptionskoeffizient in Luft beträgt  $\sim 0,4 \text{ cm}^{-1}$  bei 200 Torr ( $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$  für 760 Torr), in  $\text{H}_2$  etwa die Hälfte dieses Wertes.

### Einleitung und Ziel der Untersuchungen.

Diese Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des kurzwelligen Anteils der bei Gasentladungen entstehenden ultravioletten Strahlung. Während bisher experimentelle Ergebnisse nur über die UV-Strahlung *selbständiger* Entladungsformen veröffentlicht wurden, ist es das Ziel dieser Arbeit:

1. festzustellen, ob die kurzwellige Komponente der UV-Strahlung (unter 1000 Å) bereits in der *unselbständigen* Gasentladung auftritt;
2. ihren Anteil an der Gesamtstrahlung zu bestimmen;
3. ihren Absorptionskoeffizienten im Gas (Luft, Wasserstoff) zu messen.

Diese letzte Frage ist insbesondere auch für die Entwicklung des Funkens von Interesse. Denn stellt sich heraus, daß der Absorptionskoeffizient der kurzwelligen ultravioletten Strahlung im Gas von ungefähr der gleichen Größe ist wie der der gasionisierenden Strahlung, wie er mit der Nebelkammer gemessen worden ist<sup>1)</sup>, so kann man schließen, daß bereits die Elektronenlawine (unselbständige Entladung) eine gasionisierende Strahlung emittiert. Diese Strahlung läßt dann in unmittelbarer Nähe der Elektronenlawine Photoelektronen entstehen, die die beobachtete rasche Entwicklung des Funkens ermöglichen.

\*) D 27. Vorgetragen zur Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 15./16. Juni 1940 in Leipzig. Naturwissensch. **28**, 380, 1940.

<sup>1)</sup> H. Raether, ZS. f. Phys. **110**, 611, 1938.

Die bisherigen Arbeiten beschäftigen sich, wie schon bemerkt, mit der Strahlung selbständiger Entladungen<sup>1)</sup>. Greiner<sup>2)</sup> fand zuerst eine kurzwellige Strahlung (unter  $1000 \text{ \AA}$ ) in einer Zählrohrentladung und bestimmte ihre Absorptionskoeffizienten in verschiedenen Gasen. Raether (a. a. O.) fand mit Hilfe der Nebelkammer, daß ein Funke eine das Gas ionisierende Strahlung ausstrahlt (also  $\lambda < 1000 \text{ \AA}$ ). Eine Messung der Absorptionskoeffizienten ergab ähnliche Werte wie bei Greiner und ließ auf eine Übereinstimmung der beiden Strahlungen schließen. Cravath<sup>3)</sup> und Christoph<sup>4)</sup> untersuchten die Strahlung von Coronaentladungen. Letzterer fand bei geringen Drucken erheblich (bis zu einer Größenordnung) größere Absorptionskoeffizienten.

Bei einer selbständigen Entladung kann die Anregung der kurzwelligen Strahlung unter so veränderten Bedingungen stattfinden (Feldverzerrung durch Raumladungen bzw. stark inhomogenes Feld bei Coronaentladungen), daß ihr Auftreten in einer unselbständigen Entladung zweifelhaft ist; daher wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

#### *Versuchsanordnung.*

*Meßmethode.* Zum Nachweis der von der unselbständigen Entladung emittierten Strahlung wurde als Meßinstrument ein Zählrohr verwendet, dessen Impulszahl/Zeiteinheit ein Maß für die Strahlungsintensität ist. Die Gasentladung bestand aus einer ebenen Entladungsstrecke, in welcher durch Einstrahlung von Quarz UV eine unselbständige Entladung aufrecht erhalten wurde. Die Anteile verschiedener Wellenlängengebiete (Quarz-UV, Flußspat-UV, Lithiumfluorid-UV, kurzwellige Komponente mit  $\lambda < 1000 \text{ \AA}$ ) an der Photoelektronenausbeute im Zählrohr wurden durch Aussonderung mit den entsprechenden Filtern bekannter Durchlässigkeitsbereiche bestimmt; es wird also auf diese Weise nicht die Strahlungsintensität selbst gemessen, da die Photoelektronenausbeute wellenlängenabhängig ist. Zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten im Gas wurde die Intensität der

<sup>1)</sup> In der Arbeit von H. Costa (ZS. f. Phys. **113**, 531, 1939) über die Nachlieferungselektronen durch Photoeffekt in einer unselbständigen Wasserstoffentladung liegt bereits ein Hinweis vor, daß die Strahlung, die die Nachlieferungselektronen erzeugt, sehr kurzwellig sein muß. — <sup>2)</sup> E. Greiner, ZS. f. Phys. **81**, 543, 1933. — <sup>3)</sup> Die Angaben von A. M. Cravath (Phys. Rev. **47**, 254, 1935) liegen leider nur in Form einer aus wenigen Zeilen bestehenden Notiz vor, aus der weder über die Apparatur, noch über die Ausführung und die Genauigkeit der Messungen etwas zu entnehmen ist. Nach L. B. Loeb (Rev. of Mod. Phys. **8**, 269, 1936) handelt es sich bei der von Cravath untersuchten Entladung um eine Coronaentladung. — <sup>4)</sup> W. Christoph, Ann. d. Phys. **30**, 446, 1937.



Strahlung als Funktion der Entfernung von der Gasentladungsstrecke gemessen.

**Meßgefäß.** Die eigentliche Untersuchungsapparatur besteht aus einer Gasentladungsstrecke und dem Zählrohr. Beide sind in einem vakuumdichten Gefäß untergebracht, und zwar befindet sich das Zählrohr über der Anode der Gasentladungsstrecke; zwischen Gasentladungsstrecke und Zählrohr ist eine Revolverblende eingeschaltet, mit deren Hilfe die Filter in den Strahlengang gebracht werden können. In Fig. 1 ist die prinzipielle

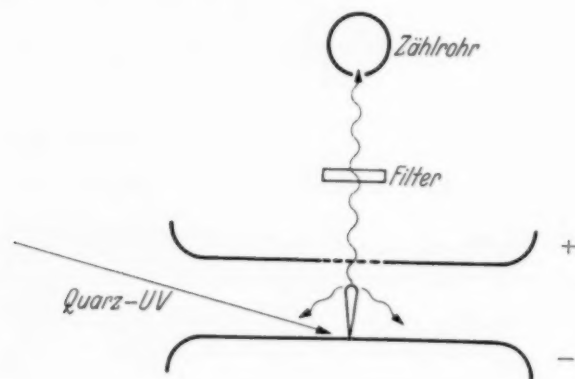


Fig. 1

Schematische Versuchsanordnung: Die von der Kathode ausgehende Elektronenlawine, ausgelöst durch das von außen eingestrahlte Quarz-UV, strahlt ultraviolettes Licht aus. Um dessen Eigenschaften (Wellenlänge, Intensität, Absorptionskoeffizient im Gas) zu untersuchen, mißt man die Zahl der Impulse, die das Licht nach Durchtritt durch entsprechende Filter im Zählrohr auslöst.

Anordnung der Versuchsapparatur schematisch dargestellt, während Fig. 2 die praktische Ausführung des Meßgefäßes wiedergibt.

Die Gasentladungsstrecke (2) besteht aus einem ebenen Schutzringkondensator mit angenähertem Rogowski-Profil (Elektroden Durchmesser = 14,7 cm). Die Anode ist unterteilt in Schutzring und Meßelektrode, deren Durchmesser 3 cm beträgt. In die Meßelektrode ist ein feinmaschiges Nickelnetz von 1 cm Durchmesser eingesetzt, das als Austrittsfenster für die zu untersuchende Strahlung dient. Die Kathode ist mit Hilfe des Federungskörpers  $F_3$  verschiebbar in die Grundplatte eingebaut, so daß der Abstand zwischen den beiden Elektroden von 0 bis 2 cm variiert werden kann. Durch das Quarzfenster wird das zur Aufrechterhaltung der unselbständigen Gasentladung erforderliche UV-Licht eingestrahlt.

Das verwendete Zählrohr (1) hat verhältnismäßig kleine Dimensionen, da es innerhalb der Apparatur untergebracht werden muß (Durchmesser = 9 mm, Länge = 60 mm; Messing, innen vernickelt und poliert; Zählrohrdraht: Stahl 0,1 mm Durchmesser). Als Eintrittsfenster für die zu untersuchende Strahlung ist in die Zählrohrwandung ein Schlitz von 6 mm Länge und 0,8 mm Breite eingeschnitten. Der Federungskörper  $F_1$  ermöglicht eine Änderung des Abstandes Zählrohr-Gasentladungsstrecke um 3 cm (Abstand  $d$ : 4 bis 7 cm, gemessen von der Anode der Gasentladungsstrecke bis zur Rückwand des Zählrohrs).

Um vagabundierende Ladungsträger vom Zählrohr fernzuhalten, ist dieses fast vollständig von der Gasentladungsstrecke abgeschlossen. Es steht mit ihr nur durch die abgedeckte Pumpöffnung und durch das Fenster zum Austritt der Strahlung aus der Entladungsstrecke in Verbindung, das jedoch durch zwei feinmaschige Drahtgitter abgeschlossen ist. Außerdem besteht zwischen der Zählrohrwandung, an der der negative Pol der Spannung  $U_{ZR}$  liegt, und den geerdeten Metallteilen der Apparatur — der positive Pol von  $U_{ZR}$  liegt ebenfalls an Erde — ein Feld, das den Elektronen eine vom Zählrohr weggerichtete Beschleunigung erteilt. Gegen positive Ionen wird mit Hilfe der Elektrode 4 ein Vorfeld vor das Zählrohrfenster gelegt, in dem die positiven Ladungsträger vom Zählrohr weggezogen werden. Ein merklicher Einfluß auf die Anzahl der pro Zeiteinheit registrierten Impulse war jedoch durch Anlegen des Vorfeldes nicht festzustellen.

Die Gasfüllung (Luft, Wasserstoff) wurde der Apparatur und damit dem Zählrohr über eine Kühlfalle mit flüssiger

Luft zugeleitet, nachdem sie mit einer Quecksilberdiffusionspumpe ausgepumpt worden war und mehrere Tage unter Vakuum gestanden hatte.

Die Filter werden durch die in Fig. 2 mit 3 bezeichnete Revolverblende vor das Austrittsfenster der Gasentladungsstrecke gebracht; die Revolverblende kann während des Meßbetriebes durch den Federungskörper  $F_2$  betätigt werden.

*Die Hochspannungsschaltung und die weiteren elektrischen Einrichtungen.* Da die Intensität der von der Gasentladung emittierten Strahlung, wie später gezeigt wird, in sehr starkem Maße von der an der Gasentladungsstrecke liegenden Spannung  $U_{GE}$  abhängt, muß eine Spannungsquelle

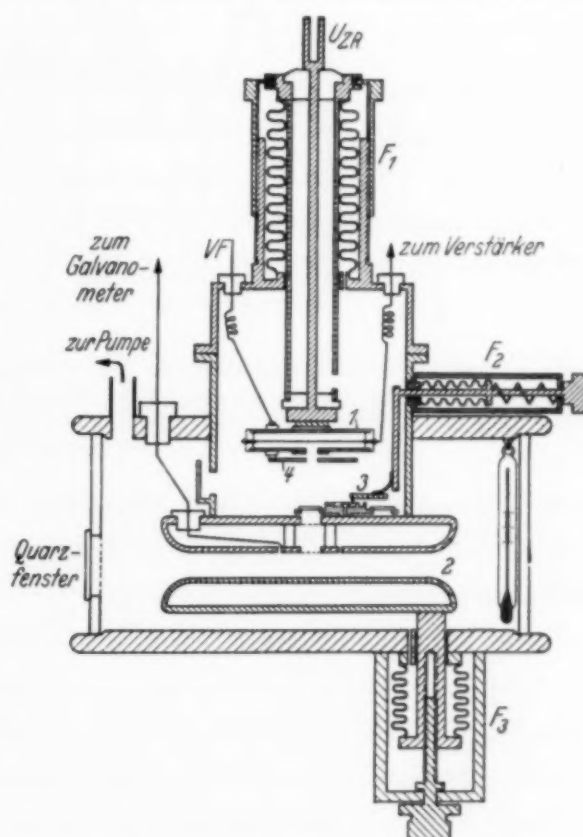


Fig. 2. Das Meßgefäß. Es bedeuten: 1 Zählrohr, 2 Gasentladungsstrecke, 3 Revolverblende, 4 Elektrode für das Vorfeld,  $VF$  Spannung für das Vorfeld,  $U_{ZR}$  Zählrohrspannung,  $F_1, F_2, F_3$  Federungskörper.

( $\sim 10$  kV) großer Konstanz und Wellenfreiheit verwendet werden. Es wurde deshalb eine Gleichrichterschaltung benutzt, wie sie von Paavola<sup>1)</sup> und Masch<sup>2)</sup> angegeben worden ist (s. Fig. 3).

Paavola und Masch benutzen dieselbe Schaltanordnung, jedoch ist bei beiden die Arbeitsweise verschieden. Die Vorversuche wurden mit der

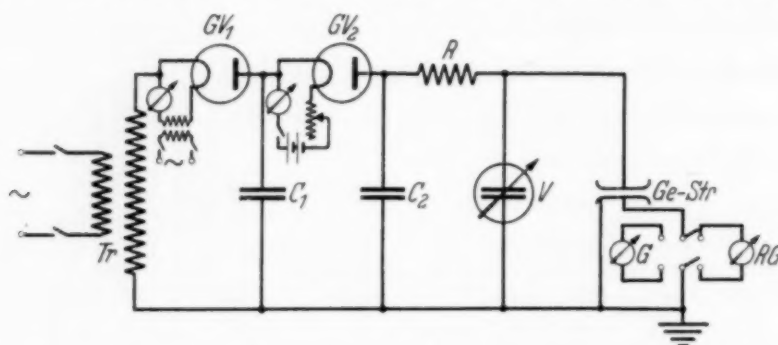


Fig. 3. Die Hochspannungsschaltung. Es bedeuten: *Tr* Hochspannungstransformator, *GV<sub>1</sub>*, *GV<sub>2</sub>* Glühventile, *C<sub>1</sub>*, *C<sub>2</sub>* Kapazitäten, *R* Schutzwiderstand, *V* Starke-Schröder-Hochspannungsvoltmeter, *Ge-Str* Gasentladungsstrecke, *G* Spiegelgalvanometer, *RG* Röhrengalvanometer.

nach Paavola arbeitenden Schaltung durchgeführt, während bei den endgültigen Messungen die Schaltung in der von Masch angegebenen Weise arbeitete.

Das Prinzip der nach Paavola arbeitenden Schaltung ist folgendes: In normaler Einweggleichrichtung wird die Kapazität *C<sub>1</sub>* ( $0,5 \mu\text{F}$ ) auf ein Potential *U<sub>1</sub>* aufgeladen, das bedeutend höher als das an der Gasentladungsstrecke geforderte Potential *U<sub>GE</sub>* ist (*U<sub>1</sub>* war etwa zweimal so hoch wie *U<sub>GE</sub>*). *C<sub>1</sub>* dient nun als Spannungsquelle für die Kapazität *C<sub>2</sub>* ( $0,3 \mu\text{F}$ ), die über das Glühventil *GV<sub>2</sub>* geladen wird. *GV<sub>2</sub>* wirkt in dieser Schaltung als variabler Hochspannungswiderstand strombegrenzend. Das Glühventil *GV<sub>2</sub>* wird unterheizt; durch Änderung des Heizstromes kann die Spannung *U<sub>GE</sub>* reguliert werden. Es stellt sich nämlich immer dann ein konstanter Wert *U<sub>GE</sub>* ein, wenn der Emissionsstrom des Glühventils *GV<sub>2</sub>* die gleiche Größe wie der durch die Gasentladungsstrecke fließende Strom *i<sub>GE</sub>* zusammen mit den Verlustströmen hat. Die Spannung *U<sub>GE</sub>* wird mit Hilfe des Starke-Schröder-Hochspannungsvoltmeters *V* gemessen; der vor die Gasentladungsstrecke geschaltete Schutzwiderstand *R* hat eine Größe von  $10^5$  Ohm.

Obwohl durch diese Schaltanordnung mit Hilfe des Glühventils *GV<sub>2</sub>* die Welligkeit der Spannung an der Gasentladungsstrecke sehr weit herabgedrückt wird, konnte die in dieser Weise arbeitende Schaltung bei den endgültigen Messungen nicht verwendet werden, da durch die räumliche

<sup>1)</sup> M. Paavola, Arch. f. Elektr. **22**, 443, 1929. — <sup>2)</sup> K. Masch, ebenda **26**, 587, 1932.

Anordnung der Schaltelemente eine direkte Induktionswirkung des ungepanzten Hochspannungstransformators auf die zur Gasentladungsstrecke führenden Leitungen nicht vermieden werden konnte; dadurch wurde nämlich die Welligkeit der Spannung  $U_{GE}$  wieder wesentlich (auf 0,5 %) erhöht, wie die Nachmessung mit einem Elektronenstrahloszillographen ergab.

Aus diesem Grunde wurde die Schaltung in der von Masch beschriebenen Weise benutzt. Hierbei werden während der Messungen Hochspannungstransformator und Heizung des Glühventils  $GV_1$  zweipolig abgeschaltet, so daß nunmehr mit reinen Kondensatorspannungen gearbeitet wird und damit insbesondere die oben beschriebene Induktionswirkung des Hochspannungstransformators vermieden wird.

Die durch die Gasentladungsstrecke fließenden Ströme  $i_{GE}$  wurden mit einem Röhrengalvanometer, bei größeren Stromstärken mit einem Spiegelgalvanometer gemessen. Als Röhrengalvanometer wurde eine Doppelgitterröhre in Raumladeschaltung verwendet, die bei empfindlichster Einstellung in Verbindung mit einem Zeigergalvanometer (als Meßinstrument für den Anodenstrom) und mit Ruheanodenstromkompensation eine Stromempfindlichkeit von  $5 \cdot 10^{-13}$  A/Skt. ergab.

Die unselbständige Entladung wurde durch Oberflächenionisation der Kathode aufrechterhalten; hierzu wurde das UV-Licht einer Quecksilber-Normallampe benutzt, das durch ein Quarzfenster in die Gasentladungsstrecke eingestrahlt wurde. Der Strom der Lampe konnte mit Hilfe einer Kompensationsschaltung — ähnlich der von Costa<sup>1)</sup> verwendeten — auf 1 % konstant gehalten werden.

Die luft- und wasserstoffgefüllten Zählrohre geben Impulse mit kleinen Amplituden; aus diesem Grunde muß von deren Spannungsquelle außer der Konstanz noch eine sehr geringe Welligkeit gefordert werden. Die Spannung  $U_{ZR}$  wurde daher mit einem Gleichspannungsvervielfacher erzeugt, bei dem 24 Kondensatoren fest in Serie geschaltet sind. Diese Ladekapazitäten werden nacheinander mit Hilfe eines durch einen Motor angetriebenen Schaltsystems aus einer Anodenbatterie aufgeladen, so daß sich die Spannungen der 24 Kondensatoren addieren und damit eine Sammelkapazität aufladen. Die einzelnen Kapazitäten werden dabei in der Reihenfolge 1, 3, 5, . . . , 21, 23; dann weiter 24, 22, 20, . . . , 4, 2, 1 usw. geladen; auf diese Weise werden größere Spannungssprünge beim Umschalten der Anodenbatterie auf die einzelnen Kapazitäten vermieden, was

<sup>1)</sup> H. Costa, ZS. f. Phys. **113**, 531, 1939.



bei den kleinen Impulsamplituden besonders wichtig ist. Bei einem ähnlichen Vervielfacher, bei dem die Ladekapazitäten durch ein schwingendes Kontaktsystem zum Laden parallel und dann zum Aufladen der Sammelkapazität in Serie geschaltet wurden, traten am Verstärkereingang Spannungsspitzen in der Größenordnung der Impulsamplituden auf; dieser Apparat konnte aus diesem Grunde nicht benutzt werden, während der oben beschriebene Vervielfacher den gestellten Anforderungen genügte.

### Meßergebnisse.

1. *Zählrohr.* Die Wahrscheinlichkeit, bei den hier verwendeten Zählrohren einen spannungsunabhängigen Zählbereich zu erhalten, ist deshalb gering, weil sie nur Durchmesser von 9 mm haben, zumal hierbei die Oberflächenbeschaffenheit des Zählrohrmaterials eine viel größere Rolle spielt

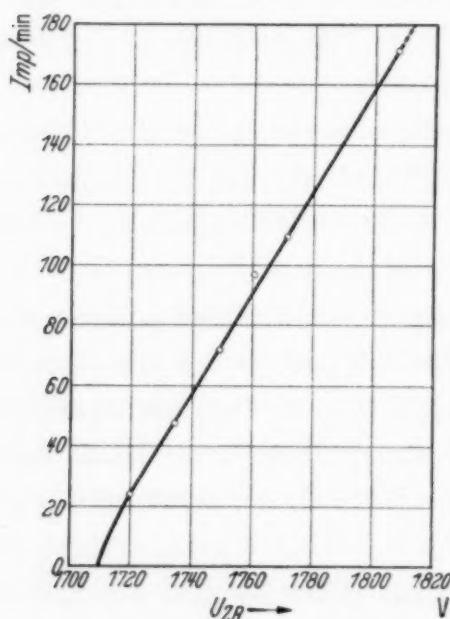


Fig. 4. Die Zählrohrcharakteristik.

als bei Zählrohren mit großem Durchmesser<sup>1)</sup>. Die Charakteristik des luftgefüllten Zählrohres zeigt die in Fig. 4 wiedergegebene Form; sie wurde bei einem Gasdruck von 200 Torr (reduziert auf 0° C) aufgenommen, bei dem auch die folgenden Messungen durchgeführt wurden. Das Zählrohr arbeitete bei einer Spannung  $U_{ZR} = 1745$  Volt. Die Sicherheit der Meßergebnisse wurde dadurch, daß die Zählrohrcharakteristik keinen spannungsunabhängigen Bereich aufweist, nicht beeinträchtigt, da die einzelnen voneinander unabhängigen Meßreihen zusammenhängend durch-

gemessen wurden und die Meßergebnisse durch Kontrollmessungen überprüft wurden. Es wurden jeweils am Ende der Messungen die Anfangswerte nachgemessen und so die Konstanz der Versuchsbedingungen geprüft.

2. *Der Nachweis der Strahlung.* Um einen Überblick über die von der Gasentladung emittierte Strahlung zu bekommen, wurde eine Versuchsreihe in Luft von 200 Torr durchgeführt, bei der in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $U_{GE}$  der Strom  $i_{GE}$  und die Strahlungsintensität (durch die Anzahl der im Zählrohr ausgelösten Impulse) gemessen wurde. Das Ergebnis dieser Messungen ist in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

<sup>1)</sup> A. Trost, ZS. f. Phys. **105**, 399, 1937.

Tabelle 1.

$U_{GE}$ kV	$i_{GE}$ $10^{-10}$ A	$i_0 \cdot e^{\alpha d}$ $10^{-10}$ A	$\Delta i$ $10^{-10}$ A	$\Delta I$ Imp/min
9,25	$\sim 3$	$\sim 2$	$\sim 1$	20 (= 1)
9,50	$\sim 8$	$\sim 6$	$\sim 2$	50 (2,5)
9,75	$\sim 150$	$\sim 30$	$\sim 120$	1950 (98)

In dieser Tabelle bedeuten:  $U_{GE}$  die an der Gasentladungsstrecke liegende Spannung,  $i_{GE} = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}$  der durch die Gasentladungsstrecke fließende Strom (gemessen),  $i_0 \cdot e^{\alpha d}$  der durch Elektronenstoßionisierung entstehende Strom (berechnet),  $i_0$  der Sättigungsstrom,  $\Delta i$  der durch die  $\gamma$ -Ionisierung erzeugte Stromanteil ( $\Delta i = i_{GE} - i_0 \cdot e^{\alpha d}$ ),  $\Delta I$  die Anzahl der durch die Strahlung ausgelösten Zählrohrimpulse/min nach Abzug der Nullimpulse. Der Nulleffekt (42 Imp/min) entsteht durch diffuse Reflexion der zur Unterhaltung der unselbständigen Entladung in die Gasentladungsstrecke eingestrahlten Quarz-UV an der Kathode, der normale durch Höhenstrahlung usw. hervorgerufene Nulleffekt ist gering (8 Imp/min).

Diese Untersuchungen haben nur orientierenden Charakter, da das Zählrohr zur Messung dieser exponentiellen Abhängigkeit ungeeignet ist<sup>1)</sup>. Aus der Tabelle 1 ist jedoch zu ersehen, daß die durch die Strahlung hervorgerufene Impulszahl  $\Delta I$  ungefähr proportional dem Stromanteil  $\Delta i$  anwächst, das bedeutet, daß die UV-Strahlung für den überexponentiellen Stromanstieg mit verantwortlich ist<sup>2)</sup>. Daher ist auch die Strahlungsintensität in starkem Maße von der an der Gasentladungsstrecke liegenden Spannung abhängig, so daß eine sehr konstante Spannungsquelle gefordert werden muß.

Um das Wellenlängengebiet der von der unselbständigen Entladung angeregten UV-Strahlung größenordnungsmäßig festzulegen, wurde die Strahlung durch Quarz, Flußspat und Lithiumfluorid gefiltert; es wurde festgestellt, daß der größte Teil der Strahlung von diesen Filtern absorbiert wird. Es muß daher angenommen werden, daß die Strahlung, die die Zählrohrimpulse auslöst, vorwiegend dem von LiF absorbierten Gebiet angehört, d. h. daß der Strahlung Wellenlängen unter 1000 Å zugeordnet werden müssen. Ergebnis: Die kurzwellige Komponente der UV-Strahlung wird bereits von der unselbständigen Gasentladung emittiert.

<sup>1)</sup> Da die  $\Delta I$ -Werte als Differenz zweier Meßreihen erhalten werden, ist ihre Genauigkeit bei kleinen Werten gering, während die Messung größerer Werte durch das Auflösungsvermögen der Zählapparatur begrenzt ist. —

<sup>2)</sup> Vgl. auch H. Costa, ZS. f. Phys. im Druck.

3. Die Intensitätsanteile verschiedener UV-Komponenten. Die Zusammensetzung der UV-Strahlung nach Wellenlängengebieten kann mit Filtern, die für verschiedene begrenzte Spektralbereiche durchlässig sind, gemessen werden. Als Filter wurden hierbei folgende Substanzen verwendet, die vom sichtbaren Spektralgebiet herab bis zu der unten angegebenen Grenze gut durchlässig sind:

1. Quarz für Wellenlängen bis etwa . . . . . 1800 Å
2. Flußspat „ „ „ „ . . . . . 1300 Å
3. Lithiumfluorid „ „ „ „ . . . . . 1000 Å<sup>1) 2)</sup>
4. Zelluloid hat „ „ von „ 300 bis 1000 Å  
einen mittleren Absorptionskoeffizienten von  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  <sup>3)</sup>.

Die Untersuchungen wurden bei verschiedenen Stromverstärkungen in der Entladungsstrecke durchgeführt; die Ergebnisse zweier Meßreihen sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. Um die Meßgenauigkeit zu vergrößern, ist bei  $10^4$ - bis  $10^5$ -facher Stromverstärkung gearbeitet worden. Die Entladung ist dabei noch unselbständig; als Kriterium dafür wurde angesehen, daß bei Verringerung der Spannung gleichzeitig der Strom kleiner wurde, das bedeutet aber, daß die Entladung im steigenden Gebiet der Strom-Spannungscharakteristik brannte. In den Tabellen 2 und 3 bedeuten:  $N_1$  die Impulse der Nullintensität, die sich zusammensetzt aus dem normalen Nulleffekt und dem durch diffuse Reflexion an der Kathode hervorgerufenen Strahlungshintergrund ( $i_{GE} = 0$ );  $N_2$  die Gesamtintensität = Gasentladungs-UV + Nullintensität ( $i_{GE} \neq 0$ );  $N_{gem}$  die von der Zähl-anordnung registrierten Impulse;  $N_{korr}$  die wahren Impulszahlen, die mit Hilfe der durch das begrenzte Auflösungsvermögen bedingten Korrektur erhalten werden;  $\Delta N = N_{2korr} - N_{1korr}$  die durch die Gasentladung hervorgerufene UV-Intensität.

Tabelle 2. Stromverstärkung:  $2 \cdot 10^4$  ( $i_{GE} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ ).

Filter (Dicke)	Intensität (Imp/min)					%
	$N_1$		$N_2$		$\Delta N$	
	gem.	korr.	gem.	korr.		
Ohne Filter.....	49	50	221	245	195	100
Quarz (0,1 cm) ....	42	43	44	45	2	1,0
Flußspat (0,2 cm) ..	47	48	51	52	4	2,0
Li F (0,15 cm).....	37	38	53	54	16	8.2
Zelluloid ( $10^{-5}$ cm)	30	30	35	35	5	2,6

<sup>1)</sup> E. G. Schneider, Journ. Opt. Soc. Amer. **27**, 72, 1937. — <sup>2)</sup> H. M. O'Bryan u. E. G. Schneider, Journ. Opt. Soc. Amer. **50**, 1096, 1936. — <sup>3)</sup> H. M. O'Bryan, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 739, 1932.

In der letzten Spalte sind die Anteile der verschiedenen Wellenlängengebiete an der gesamten Photoelektronenausbeute im Zählrohr in % angegeben.

Tabelle 3. Stromverstärkung:  $1 \cdot 10^5$  ( $i_{GE} = 4 \cdot 10^{-8}$  A).

Filter	Intensität (Imp/min)					%
	$N_1$		$N_2$		$\Delta N$	
	gem.	korr.	gem.	korr.		
Ohne Filter	48	49	527	700	651	100
Quarz	41	42	42	43	1	0,2
Flußspat	44	45	54	56	11	1,7
Li F	35	35	83	87	52	8,0
Zelluloid	31	31	37	38	7	1,1

Zu den Werten  $N_{korr}$  ist zu bemerken, daß das Auflösungsvermögen nach der von Volz<sup>1)</sup> beschriebenen Methode gemessen wurde, indem das Maximum der gezählten Impulse mit einem Radiumpräparat ermittelt wurde. Es wurde gemessen:  $N_{max} = 910$  Imp/min, daraus wurde die mittlere Trennzeit bestimmt:  $\tau = 0,024$  sec. Die Korrektur wurde dann mit der sich aus statistischen Betrachtungen ergebenden Beziehung

$$N = N_{korr} \cdot e^{-N_{korr} \cdot \tau}$$

durchgeführt.

Zu diesen Messungen wie auch zu allen folgenden ist zu sagen, daß für jeden Meßpunkt 500 Impulse gezählt wurden; der durch die statistischen Schwankungen auftretende Fehler beträgt daher  $\pm 5\%$ .

Die Genauigkeit der  $\Delta N$ -Werte (Differenzen zweier Meßwerte!) hängt von ihrer Größe ab; es ist leicht einzusehen, daß sie bei kleinen Werten am ungenauesten sind, bei größeren am genauesten. Deshalb stimmen wohl auch die mit Quarz- und Zelluloidfilter gemessenen %-Werte der beiden Meßreihen (Tabelle 2 und 3) nicht so gut überein wie die anderen Werte. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend kann man sagen, daß von den Gesamtpulsen etwa 2% das Quarz- und Flußspat-UV, 8% das Lithiumfluorid-UV erzeugt. Es zeigt sich also ein Anstieg der Zahl der ausgelösten Impulse nach kürzeren Wellenlängen, da von den Elektronen, die einen Zählrohrimpuls starten, etwa 92% von der kurzwelligen UV-Komponente mit  $\lambda < 1000 \text{ \AA}$  ausgelöst werden. Für dieses Ergebnis sprechen auch die mit Zelluloid durchgeführten Absorptionsversuche; diese wurden mit einer Zelluloidfolie von etwa  $10^{-5}$  cm Dicke ausgeführt. Nimmt man einen mittleren Absorptionskoeffizienten von  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  an, so müßte die Strahlung durch die Zelluloidfolie auf ungefähr  $1/150$  ihres Wertes ab-

<sup>1)</sup> H. Volz, ZS. f. Phys. **93**, 539, 1935.



geschwächt werden; der Vergleich mit den Meßwerten zeigt eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung. Die Genauigkeit dieser Versuche ist natürlich geringer, weil das Produkt Dicke mal Absorptionskoeffizient als Exponent der  $e$ -Funktion in die Rechnung eingeht.

Da primär die durch die UV-Strahlung ausgelösten Impulse im Zählrohr gemessen werden, so ist ein Schluß auf die Intensität der Wellenlängengebiete nur möglich bei Kenntnis der photoelektrischen Ausbeute im Zählrohr. Leider liegen für diesen Vergleich nur Messungen bis zu  $2540 \text{ \AA}$ <sup>1)</sup> vor und nicht bis in den hier interessierenden Bereich zwischen  $2000 \text{ \AA}$  und  $< 1000 \text{ \AA}$ . Die letzte Spalte der Tabellen 2 und 3 gibt daher den Anteil der Spektralbereiche an der Elektronenausbeute wieder. Ergebnis: Die Spektralbereiche sind mit folgenden prozentualen Anteilen an der Photoelektronenausbeute im Zählrohr beteiligt:  $4000$  bis  $1300 \text{ \AA}$  mit etwa  $2\%$ ,  $1300$  bis  $1000 \text{ \AA}$  mit etwa  $6\%$ , unter  $1000 \text{ \AA}$  mit etwa  $92\%$ . Diese Zahlen gelten für einen Abstand Anode—Zählrohrückwand von  $4 \text{ cm}$ ; rechnet man mittels der unten angegebenen Absorptionskoeffizienten die Anteile auf den Entstehungsort der Strahlung um, so verschwindet der langwellige Anteil praktisch gegen den kurzwelligen: die Strahlung  $< 1000 \text{ \AA}$  ist mit etwa  $90\%$ , die Strahlung zwischen  $\sim 1300 \text{ \AA}$  und  $\sim 1000 \text{ \AA}$  mit etwa  $10\%$  an der Elektronenausbeute beteiligt.

4. *Der Absorptionskoeffizient in Luft.* Der Absorptionskoeffizient wird nach der bekannten Formel

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}$$

bestimmt, indem der Intensitätsverlauf der Strahlung als Funktion der Entfernung von der Gasentladungsstrecke gemessen wird, wobei natürlich  $\mu$  infolge des uneinheitlichen Charakters der Strahlung nur die Bedeutung eines Mittelwertes zukommt.

Wie bereits erwähnt, werden die einzelnen Intensitätswerte aus Differenzmessungen erhalten, denn durch diffuse Reflexion des eingestrahnten Quarz-UV an der Kathode der Gasentladungsstrecke wird ein Strahlungshintergrund geschaffen, der zur Bestimmung der aus der Gasentladung stammenden Intensität eliminiert werden muß. Es wird deshalb für jede Entfernung des Zählrohrs von der Gasentladungsstrecke der Nulleffekt (bei  $i_{GE} = 0$ ) und die Gesamtstrahlung (Gasentladungs-UV + Nulleffekt) gemessen. Die Differenz der beiden Meßwerte ergibt die aus der Gasentladung stammende UV-Intensität.

Die auf diese Weise bestimmten Werte bedürfen noch einer Korrektur, die durch die geometrische Anordnung der Versuchsanordnung bedingt ist und die außer der früher erwähnten statistischen Korrektur durchgeführt

<sup>1)</sup> K. W. Hausser u. K. H. Kreuchen, ZS. f. techn. Phys. **15**, 20, 1934.

werden muß. Je nach der Entfernung des Zählrohrs von der Gasentladungsstrecke ist die auf der Zählrohrkathode ausgeleuchtete Fläche verschieden groß. Zur Auswertung der Messungen müssen deshalb die gemessenen Werte so umgerechnet werden, daß sie sich auf die gleiche ausgeleuchtete Fläche beziehen. Den Korrektionsfaktor rechnerisch zu ermitteln, erweist sich als schwierig; er wurde deshalb auf empirischem Wege bestimmt. Die experimentelle Bestimmung der Korrektion beruht auf der Tatsache, daß Quarz-UV in Luft kaum absorbiert wird. Es kann aus diesem Grunde zur Berechnung des Korrektionsfaktors die für die Nullintensität, die aus Quarz-UV besteht, gemessene Kurve benutzt werden, aus der sich leicht der Umrechnungsfaktor bestimmen läßt.

Als Beispiel sind die zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der ungefilterten Strahlung notwendigen Meßergebnisse in den Fig. 5a und 5b graphisch dargestellt. Für alle diese Messungen wurde der Strom  $i_{GE} = 8 \cdot 10^{-9}$  A konstant gehalten.

#### *Erläuterungen zu den Abbildungen.*

Fig. 5a: Die Kurve  $I_0$  enthält die durch die Nullintensität hervorgerufenen Meßwerte, aus denen der geometrische Korrektionsfaktor errechnet wird ( $i_{GE} = 0$ ). Die statistische Korrektion ist bei dieser Kurve schon durchgeführt. Die Kurve  $I_{gem}$  wurde aus den bei laufender Gasentladung gemessenen Werten erhalten ( $i_{GE} = 8 \cdot 10^{-9}$  A). Die Kurve  $I_{korr}$  enthält die statistisch korrigierten Werte der Kurve  $I_{gem}$ .

Fig. 5b: In der Fig. 5b wurde die Kurve  $\Delta I$  durch Differenzbildung aus den Kurven  $I_{korr}$  und  $I_0$  der Fig. 5a erhalten.  $\Delta I_{korr}$  enthält die auf den Raumwinkel korrigierten Werte der Kurve  $\Delta I$ ; sie gibt den wirklichen Intensitätsverlauf der von der Gasentladung emittierten UV-Strahlung als Funktion der Entfernung von der Gasentladung wieder. In der dritten Kurve ist der natürliche Logarithmus der Werte  $\Delta I_{korr}$  aufgetragen (äußere Skala der Ordinate).

Ähnliche Messungen wurden für die durch Lithiumfluorid gefilterte Strahlung durchgeführt; für die anderen Filter diese Messungen auszuführen, war zwecklos, weil die Strahlungsintensitäten zu gering waren (siehe Tabelle 2).

Aus diesen Messungen wurde der Absorptionskoeffizient mit Hilfe der angegebenen Formel berechnet. Es ergab sich für die ungefilterte Strahlung:

$$\mu \cong 0,4 \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 200 \text{ Torr}, \mu \cong 1,5 \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 760 \text{ Torr};$$

für die durch Lithiumfluorid gefilterte Strahlung:

$$\mu \cong 0,5 \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 200 \text{ Torr}, \mu \cong 1,8 \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 760 \text{ Torr};$$

für die kurzwellige Komponente (Differenz: ungefilterte Strahlung minus der durch Lithiumfluorid hindurchgehenden):

$$\mu \simeq 0,4 \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 200 \text{ Torr}, \mu \simeq 1,5 \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 760 \text{ Torr}.$$

Die Messungen zeigen (vgl. Fig. 5b), daß sich mit zunehmendem Abstand des Zählrohrs die Strahlung härtet, d. h. daß sie aus einem Gemisch

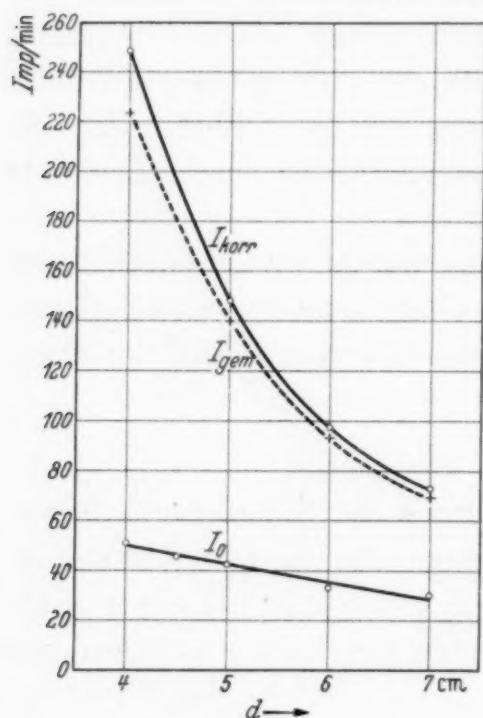


Fig. 5 a.

Die UV-Intensität als Funktion des Abstands Zählrohr–Gasentladungsstrecke.

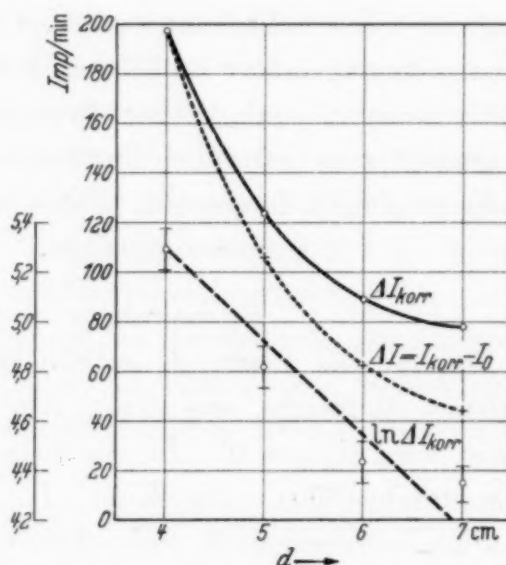


Fig. 5 b.

verschieden absorbierbarer Wellenlängen besteht, wie es ja auch zu erwarten ist. (Es ist daher auch nicht ganz einwandfrei, die Absorptionskoeffizienten von ihrem Meßdruck auf 760 Torr umzurechnen; es ist dies lediglich aus formalen Gründen geschehen.) Mit den vorliegenden Messungen sollte vorerst nur bestimmt werden, in welchen Wertebereich der Absorptionskoeffizient fällt. Zugleich sollte ein Vergleich mit den (mittleren) Absorptionskoeffizienten der gasionisierenden Strahlung nach Beobachtungen in der Nebelkammer geführt werden, die bei ähnlichen Drucken (270 Torr) und gleichem Abstand von der Strahlenquelle ausgeführt worden sind (siehe oben).

Ähnliche Versuche sollten auch für Wasserstoff durchgeführt werden, doch konnten aus äußeren Gründen diese Messungen nicht ausführlich durchgeführt werden. Die Versuche ließen jedoch eine Schätzung zu, die ergab, daß der Absorptionskoeffizient in Wasserstoff etwa halb so groß wie der in Luft ist. Die Untersuchungen über die Zusammensetzung der

Strahlung nach Wellenlängengebieten zeigte, daß Quarz- und Flußspat-UV nicht stärker als bei der Luftentladung vertreten war.

*Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse.* In einer unselbständigen Entladung wird in Luft (und in  $H_2$ ) eine ultraviolette Strahlung durch Elektronenstoß angeregt, die mit einem Zählrohr nachgewiesen wird. Die Intensität der verschiedenen Wellenlängenbereiche wird mit Hilfe von entsprechenden Filtern durch ihre Elektronenausbeute im Zählrohr bestimmt (Impulse/min): die Strahlung mit  $\lambda > 1000 \text{ \AA}$  liefert etwa 10 %, die mit  $\lambda < 1000 \text{ \AA}$  etwa 90 % der Impulse, den Hauptteil also eine sehr kurzwellige ( $\lambda < 1000 \text{ \AA}$ ) Strahlung (bestätigt durch ihre starke Absorption in dünnen Zelluloidschichten). Der Absorptionskoeffizient der Luftstrahlung in Luft beträgt etwa  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  (760 Torr) ( $H_2$ -Strahlung in  $H_2$ :  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Frage, wieweit diese Strahlung an der Elektronennachlieferung beteiligt ist, wurde von Costa geprüft <sup>1)</sup>.

Die Größe des hier mitgeteilten Absorptionskoeffizienten stimmt mit der der gasionisierenden Strahlung eines Funkens überein ( $\mu_{\text{Luft}} \sim 1,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu_{H_2} \sim 0,8 \text{ cm}^{-1}$ ), wie er aus Nebelkammerbeobachtungen bestimmt wurde <sup>2)</sup>, so daß also die hier gefundene Strahlung ebenfalls das Gas ionisiert <sup>3)</sup>. Diese Tatsache ist u. a. von ausschlaggebender Bedeutung für die rasche Entwicklung der Elektronenlawine in den Funken <sup>4)</sup>. Denn danach kann in einer Elektronenlawine, wenn nur ihre Verstärkung genügend hoch getrieben wird, wie es ja bei Stoßspannungen möglich ist, durch Elektronenstoß Licht angeregt werden, das in der unmittelbaren Lawinenumgebung Photoelektronen auslösen kann. Hiermit sind in kürzester Zeit die Elektronen gebildet, die den Übergang in eine stromstarke Entladung (Funken) ermöglichen.

Herrn Dozent Dr. H. Raether, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, habe ich für wertvolle Ratschläge und stetes Interesse zu danken. Dem Vorstand des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Kulenkampff, danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Dr. A. Smakula (Firma Carl Zeiss) für die zur Verfügung gestellten Filter aus reinem Lithiumfluorid und Flußspat.

Jena, Physikalisches Institut, August 1940.

<sup>1)</sup> H. Costa (a. a. O.). — <sup>2)</sup> H. Raether (a. a. O.). — <sup>3)</sup> Es ist daher wahrscheinlich, daß ein Teil der Impulse im Gasvolumen des Zählrohres ausgelöst wird. — <sup>4)</sup> H. Raether, ZS. f. Phys. **112**, 464, 1939.



(Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart.)

## **Eigenbewegungen in Kristallgittern.**

Von **U. Dehlinger** und **A. Kochendörfer** in Stuttgart.

(Eingegangen am 21. September 1940.)

Thermische Anregung von Atomsprüngen. — Wanderung der Verzerrungszustände durch das Gitter, Kettenreaktionen, Gleitung. — Langwellige Schwingungen als Zwischenform zwischen normalen Eigenschwingungen und aperiodischen Eigenbewegungen.

Die Theorie der gewöhnlichen Eigenschwingungen eines Kristallgitters arbeitet bekanntlich mit einem Ansatz für das Potential der Gitterkräfte, der in den Verrückungen der einzelnen Atome quadratisch ist. Dies ist nur richtig, wenn die Verrückungen klein gegenüber den Atomabständen im Gitter sind. Für größere Amplituden, wie sie bei höheren Temperaturen mindestens bei einzelnen Atomen immer vorkommen werden, muß man berücksichtigen, daß das Potential einer Atomreihe auf ein neben ihr liegendes Atom periodisch in der Verrückung dieses Atoms parallel zur Atomreihe ist. Offensichtlich wird es dadurch möglich, daß Atome nach Überwindung einer Potentialschwelle neue Minima des Potentials erreichen und so „lange“, d. h. über ganze Atomabstände hinweggehende Eigenbewegungen ausführen. Zu dieser Klasse von Atombewegungen gehören zunächst die „Einzelsprünge der Atome“, wie sie u. a. der Diffusion und den langsamen allotropen Umwandlungen, z. B. der Umwandlung des weißen in graues Zinn, zugrunde liegen. Man kann aber von diesen langsamen Umwandlungsvorgängen eine Gruppe von sehr rasch verlaufenden Umwandlungen, die sogenannten allotropen Umklappvorgänge, kinetisch sehr deutlich unterscheiden<sup>1)</sup>. Auf Grund ganz bestimmter experimenteller Erfahrungen konnte Dehlinger<sup>1)</sup> zeigen, daß dabei „Kettenreaktionen“ auftreten, die in folgender Weise zu beschreiben sind: Beim Überschreiten der oben-

---

<sup>1)</sup> U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen, Leipzig 1939; ZS. f. Phys. **105**, 21, 1937.

erwähnten Potentialschwelle erzeugt das Atom in seiner Nachbarschaft so starke Gitterverzerrungen, daß auch andere Atome über eine Potentialschwelle hinübergelangen. Es wird so der Impuls, der zu Anfang des Vorgangs das erste Atom zum Überschreiten der Potentialschwelle befähigte, an benachbarte Atome weitergegeben; wenn die Verhältnisse günstig sind, kann sich auf diese Weise, wie das Experiment z. B. an Kobalteinkristallen gezeigt hat, die Umwandlung mit großer Geschwindigkeit durch den ganzen Kristall hindurch fortpflanzen<sup>1)</sup>.

Bei der mechanischen Zwillingsbildung liegen genau die gleichen kristallographischen Verhältnisse vor wie bei den Umklappvorgängen. Man wird daher auch hier Kettenreaktionen vermuten, doch wären zur Bestätigung genauere Geschwindigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur erwünscht.

Wie zuerst W. G. und J. M. Burgers<sup>2)</sup> vermutet haben, weiterhin Kochendörfer<sup>3)</sup> auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials zahlenmäßig bewiesen hat, verläuft die plastische Translation in Kristallen in folgender Weise: An inneren Kerbstellen entstehen thermisch (nach einem von Becker und Orowan eingeführten Boltzmann-Ausdruck) die von Taylor, Polanyi u. a. betrachteten Versetzungen durch Überspringen einzelner Atome über Potentialschwellen. Darauf wandern sie mit großer Geschwindigkeit durch eine Atomreihe hindurch von einem Ende eines Mosaikblocks zum anderen, wo sie hängenbleiben und die Verfestigung verursachen. Es wurde schon früher bemerkt<sup>4)</sup>, daß auch dieses Wandern eine Kettenreaktion darstellt, so wie sie oben beschrieben wurde.

Inzwischen haben auch Frenkel und Kontorova<sup>5)</sup> solche Kettenreaktionen als Grundlage der plastischen Translation und Zwillingsbildung betrachtet. Sie gehen von folgendem Ansatz für das Potential  $U$  der auf

---

<sup>1)</sup> Nach K. Semmermeyer u. U. Dehlinger, *Naturwiss.* **25**, 138, 1937; *Physik. ZS.* **40**, 67, 1939, liegt wahrscheinlich auch dem Mechanismus der biologischen Genmutation eine solche Kettenreaktion zugrunde. — <sup>2)</sup> *Verh. d. Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam, 1. Sect.*, **15**, 3, 1935. — <sup>3)</sup> *ZS. f. Kristallogr.* **97**, 263, 1937; *ZS. f. Phys.* **108**, 244, 1938; *ZS. f. Metallkde.* **30**, 174 und 299, 1938. Die Diskussionen auf dem Gebiet der Plastizität zeichnen sich immer noch dadurch aus, daß das vorliegende, oft sehr beweiskräftige experimentelle Material nicht beachtet wird, was dann die Bildung einer geschlossenen Theorie verhindert. So ist bei der ausgedehnten Diskussion in *Proc. phys. Soc. London* **52**, H. 1, 1940, das hier erwähnte experimentelle Material nirgends zitiert. — <sup>4)</sup> U. Dehlinger, *Chemische Physik der Metalle und Legierungen*, § 36. Leipzig 1939. — <sup>5)</sup> *Journ. of Physics, Acad. of Sciences USSR.* **1**, 137, 1939.

die Atome einer linearen Kette mit den Koordinaten  $x_k$  wirkenden Gitterkräfte aus:

$$U = \sum_k A \left( 1 - \cos 2\pi \frac{x_k}{a} \right) + \frac{\alpha}{2} \sum_k (x_{k+1} - x_k - a)^2.$$

Dabei ist  $a$  die Gitterkonstante der Kette.

Sie finden damit den mathematischen Ausdruck für eine aperiodische Eigenbewegung im Gitter, von der in Abschnitt II gezeigt werden soll, daß sie sich mit den oben geometrisch beschriebenen Vorgängen deckt. Über die Art der Anregung dieser Zustände machen Frenkel und Kontorowa nur unbestimmte Angaben. Demgegenüber soll im folgenden gezeigt werden, daß die Annahme einer thermischen Anregung in allen Fällen im Einklang mit der bisherigen Erfahrung ist.

*I. Einzelsprünge der Atome.* Wir fragen zunächst nach der Zahl der Einzelsprünge in der Zeiteinheit. Experimentell erhält man die Temperaturabhängigkeit dieser Zahl aus Diffusionsmessungen; im allgemeinen<sup>1)</sup> ist nämlich der Diffusionskoeffizient proportional der Zahl der Einzelsprünge. Und da erfahrungsgemäß die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten sich im allgemeinen sehr gut durch den Boltzmannschen Ausdruck  $\text{Const } e^{-E/kT}$  darstellen läßt<sup>2)</sup>, muß auch die Zahl der Einzelsprünge einer solchen Temperaturfunktion folgen.

Eine theoretische Begründung hierfür läßt sich etwa in folgender Weise geben: Bekanntlich ist<sup>3)</sup> in einem bei der Temperatur  $T$  gehaltenen System, dessen mittlere freie Energie  $\bar{A}$  ist, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß man bei einem bestimmten herausgegriffenen Atom eine freie Energie  $> A$  antrifft,

$$w(A) = \frac{1}{C} e^{-A/kT}.$$

Darin ist  $C$  die Zustandssumme je Atom, also

$$C = e^{-\bar{A}/kT}.$$

Betrachtet man also  $N$  voneinander statistisch unabhängige, gleiche Atome, so ist  $Nw$  die Zahl derjenigen, deren freie Energie  $> A$  ist. Wir vertauschen nun diese räumliche Gesamtheit mit einer Zeitgesamtheit, d. h. wir betrachten jetzt ein einziges Atom in den  $n$  verschiedenen, voneinander unabhängigen Zuständen, die es im Laufe einer Sekunde annimmt. Dann ist die Wahr-

<sup>1)</sup> D. h. solange keine besonderen thermodynamischen Verhältnisse, wie z. B. in nichtidealen Mischkristallen bei höheren Konzentrationen, vorliegen. Vgl. U. Dehlinger, l. c. — <sup>2)</sup> Vgl. A. Smekal, Handb. d. Phys. **24**, 2. Aufl.; W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion fester Stoffe, 1937; W. Seith, Diffusion in Metallen, 1939. — <sup>3)</sup> Siehe z. B. R. C. Tolman, The principles of statistical mechanics, 1938.

scheinlichkeit, daß ein beliebig herausgegriffener von diesen Zuständen eine freie Energie  $> A$  hat, ebenfalls gleich  $w(A)$ . Somit ist die Größe

$$W(A) = n w(A) = n e^{-\frac{A - \bar{A}}{kT}}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgendeiner der  $n$  Zustände diese Forderung erfüllt, d. h. daß während einer Sekunde einmal die freie Energie des Atoms  $> A$  ist.

Bei Betrachtung der Sprünge einzelner Atome können wir  $A = E$  setzen, wo  $E$  die zum Überwinden der Potentialschwelle nötige Schwellenenergie (auch Aktivierungswärme genannt) ist. Da weiter  $E$ , je Mol gerechnet, erfahrungsgemäß 10 bis 100 kcal beträgt, können wir für nicht zu hohe Temperaturen  $\bar{A}$  gegen  $E$  vernachlässigen und erhalten so die experimentell bestätigte Temperaturabhängigkeit von  $W$ . Für  $n$  erhalten wir eine obere Grenze mit der Annahme, daß das Atom während jeder Schwingungsperiode seinen Zustand im Phasenraum ändert; dann wird  $n$  gleich der mittleren Schwingungszahl je Sekunde, also ungefähr gleich  $10^{14}/\text{sec}^1$ .

In Wirklichkeit ändert sich der Zustand im Phasenraum, der die Energie des betrachteten Atoms kennzeichnet, sicher nicht so häufig, so daß der angegebene Wert von  $n$  zu groß sein wird. Eine andere Abschätzung für  $n$  ergibt sich auf folgende Weise:  $n$  ist gleich dem reziproken Wert der Zeit  $t$ , in der sich die Energie einer der Eigenschwingungen, an welchen das Atom beteiligt ist, merklich ändert. Diese Energie ist nicht etwa auf ein Atom konzentriert, sondern in einem größeren Volumen verteilt. Die lineare Ausdehnung dieses Volumens wird etwa gleich sein der „freien Weglänge der Wärmewellen“  $\lambda$ , die Debye<sup>2)</sup> aus Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität zu etwa  $10^{-4}$  cm berechnet hat. Wir berechnen nun  $t$  mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung und der Konstanten der Wärmeleitfähigkeit  $k$ , sowie der Dichte  $s$  und der spezifischen Wärme  $c$  als die Zeit, innerhalb welcher eine in einem Würfel mit der Kantenlänge  $\lambda$  angehäuften Energie etwa auf den  $e$ -ten Teil herabgesunken ist. Für diese Zeit ergibt sich schon aus Dimensionsbetrachtungen

$$t \simeq \frac{\lambda^2 \cdot s \cdot c}{K}.$$

Da der Faktor  $s \cdot c/K$  die Größenordnung Eins hat, ergibt sich für  $t$  die Größenordnung  $10^{-8}$  sec, also für  $n$  ein Wert von  $10^8/\text{sec}$ .

<sup>1)</sup> In der Literatur findet man gelegentlich diesen Wert von  $n$  zu Abschätzungen benutzt, z. B. bei N. W. Timoféeff-Ressowsky, K. G. Zimmer u. M. Delbrück, Göttinger Nachr., 1935. — <sup>2)</sup> Vorträge über die kinetische Theorie der Materie. Leipzig 1914.



Experimentell läßt sich die Konstante  $n$  bisher nicht genau bestimmen. In die Diffusionskonstante gehen ja außer  $n$  auch Größen ein, die sich auf die Wanderung des gesprungenen Atoms durch die Gitterlücken beziehen. Ähnlich ist es in anderen Fällen, in welchen  $n$  in Erscheinung tritt. Eine experimentelle Angabe über die Größenordnung von  $n$  läßt sich aus Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit gewinnen bei Umwandlungen, die durch Einzelsprünge der Atome vor sich gehen. Z. B. kann man aus den Angaben der Literatur<sup>1)</sup> über die Geschwindigkeit der Umwandlung weißes in graues Zinn die Schwellenenergie  $E$  zu 4 kcal/mol und die Konstante  $n$  zu etwa  $10^9$  je Tag, also  $10^4$  je Sekunde bestimmen. Beim letzteren Wert ist allerdings vorausgesetzt, daß sämtliche an der Oberfläche eines Keims gelegenen Atome die gleiche Schwellenenergie besitzen. Nimmt man dagegen an, daß dies nur für einen kleinen Teil gilt, bei welchen eine „Spitzenwirkung“ vorliegt, so kommt man auf die oben theoretisch berechnete Größenordnung von  $n$ . Auf keinen Fall lassen sich die experimentellen Ergebnisse mit  $n = 10^{14}$ /sec in Übereinstimmung bringen.

II. Kettenreaktionen. Aus dem obenerwähnten Potentialansatz leiten Frenkel und Kontorova (l. c.) folgende Bewegungsgleichung für die einzelnen Atome ab:

$$(m - \alpha \tau^2) \ddot{\psi}_k = -2\pi \frac{A}{a} \sin 2\pi \frac{\psi_k}{a}.$$

Dabei ist  $\psi_k = x_k - ka$ ;  $\tau$  ist eine Integrationskonstante des Gleichungssystems, die mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  einer Störung durch die Gleichung  $v = a/\tau$  zusammenhängt. Die angeschriebene Gleichung gilt nur für nicht zu große Werte von  $\tau$ .

Ist nun die „scheinbare Masse“  $m' = m - \alpha \tau^2 > 0$ , so ergibt die Gleichung die normalen kleinen Eigenschwingungen. Ist aber  $\tau$  so groß, daß  $m'$  negativ wird, so erhält man (mit der Bedingung  $\dot{\psi}_k = 0$  für  $\psi_k = 0$ ) folgende Lösung:

$$\psi_k = \frac{2a}{\pi} \arctg \left[ C_0 e^{\frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{m'}} (t - k\tau)} \right].$$

Wie man leicht sieht, stellt diese Funktion von  $t$  und  $k$  folgende Gitterbewegung dar: Für  $t = 0$  hat das Atom  $k = -\infty$  eine Verrückung von der Größe eines Gitterabstandes  $a$ , das Atom  $k = +\infty$  die Verrückung Null. Es liegen also  $\infty$  Atome verteilt auf  $\infty - 1$  Potentialmulden. Nur die Atome in der Nähe von  $k = 0$  besitzen Werte von  $\psi$ , die merklich

<sup>1)</sup> Vgl. U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle.

verschieden von 0 oder  $a$  sind, und zwar drängt sich dieses Gebiet um so mehr zusammen, je größer  $\tau$  ist<sup>1)</sup>.

Nun bezeichnen Taylor, Polanyi sowie Kochendörfer (l.c.) als Versetzung eine Stelle im Gitter, in deren Nähe auf  $n$  Atome einer Reihe  $n - 1$  Atome der danebenliegenden Reihe kommen. Die obige Formel gibt also eine mathematische Darstellung einer solchen Versetzung, wobei allerdings wegen des eindimensionalen Ansatzes die von Taylor und J. M. Burgers<sup>2)</sup> geometrisch beschriebene Verzerrung<sup>3)</sup> der benachbarten Atomreihen nicht berücksichtigt ist. Die Größe  $\tau$  nimmt dabei mit zunehmendem  $n$  ab<sup>4)</sup>.

Nach der Formel wandert nun für zunehmendes  $t$  die Stelle, für die  $\psi_k$  nicht nahezu Null oder  $a$  ist, nach positiven Werten von  $k$  hin, so daß für  $t = \infty$  alle Atome ein  $\psi_k = a$  besitzen. Die Phasengeschwindigkeit dieser Bewegung beträgt  $v = a/\tau$ ; wegen  $m' < 0$  ist  $v$  stets kleiner als die Schallgeschwindigkeit in der Atomreihe, die sich aus dem Potentialansatz zu  $v_0 = a \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$  ergibt. Aus der Konstanten  $\tau$  bzw. der Geschwindigkeit  $v$  berechnet sich die (kinetische plus potentielle) Energie  $W$  des Zustands nach der Beziehung

$$v = v_0 \sqrt{1 - \frac{W_0^2}{W^2}},$$

wobei  $W_0 = \sqrt{\frac{16m v_0^2}{\pi^2}} A$  die Mindestenergie ist, bei der noch ein solcher Zustand möglich ist.

Damit ist also das von Taylor und Polanyi auf Grund geometrischer Betrachtungen abgeleitete Wandern der Versetzungen in analytischer Form dargestellt und eine Beziehung für die Wanderungsgeschwindigkeit gewonnen. Nach Kochendörfer muß die Energie  $W$  durch thermische Anregung aufgebracht werden (nachdem sie durch einen die äußere Spannung

<sup>1)</sup> Man sieht aus obiger Funktion, daß die Verzerrung sehr rasch mit der Entfernung vom Mittelpunkt abnimmt. Zum gleichen Ergebnis gelangt R. Peierls, Proc. Phys. Soc. London **52**, 34, 1940, bei einer statischen Durchrechnung solcher Verzerrungszustände. Übrigens findet er weiter, daß eine gegenüber der sogenannten theoretischen Schubspannung der Größenordnung nach kleine äußere Schubspannung genügt, um eine ruhende Versetzung zum Wandern zu bringen. Man sieht daraus, daß die spezielle, eine frei wandernde Versetzung ergebende Lösung von Frenkel-Kontorova mit guter Näherung allgemeiner gebraucht werden kann. — <sup>2)</sup> Proc. Acad. Amsterdam **42**, 293, 315 und 378, 1939. — <sup>3)</sup> Vgl. z. B. die Fig. 3 in A. Kochendörfer, ZS. f. Metallkde. **30**, 299, 1938. — <sup>4)</sup> Es muß bemerkt werden, daß Frenkel und Kontorova selbst eine Identität des durch die angegebene Funktion dargestellten Zustandes mit den Taylorschen dislocations ablehnen. Wir können dem nicht zustimmen.

und die Kerbwirkung enthaltenden, von Becker und Orowan angegebenen Faktor erniedrigt ist); durch Auswertung von Messungen von Schmid und Boas<sup>1)</sup> findet er bei den Metallen Cu, Zn, Sn, Cd für die kleinste zur Anregung nötige Energie (Schwellenenergie) ungefähr den gleichen Wert, nämlich etwa 50000 cal/Mol.

Demgegenüber berechnen Frenkel und Kontorova aus der Schallgeschwindigkeit für dieselben Metalle folgende Werte von  $W_0$ : 43400 bzw. 39100, 36100, 29000 cal/Mol. Es ist also in der Tat die von Kochendörfer aus den thermischen Anregungsverhältnissen bestimmte Schwellenenergie etwas größer als die Mindestenergie des Frenkel-Kontorovaschen Zustandes<sup>2)</sup>.

Bei Anwendung der angegebenen Formeln auf den Fall der Zwillingsbildung und der allotropen Umklappvorgänge müssen zwischen die besetzten Mulden des periodischen Teiles des Potentials  $U$  noch unbesetzte in regelmäßigen Abständen eingeschaltet werden. Wenn wir zur Vereinfachung der Überlegung nur eine weitere in der Mitte zwischen den besetzten einschalten, ändert sich an den angegebenen Formeln gar nichts, dagegen wird der Zahlenwert der Konstanten  $\alpha$ , die ja ein Maß für die elastische Energie der linearen Atomkette ist, wegen des jetzt etwa doppelt so großen Abstands in der Kette etwa ein Viertel so groß wie im Falle der Versetzungen. Damit wird auch  $v_0$  und ebenso  $W_0$  etwa ein Viertel so groß wie dort;  $v_0$  bedeutet jetzt nicht mehr die wirkliche Schallgeschwindigkeit im Gesamtgitter, sondern nur ihren Wert in ganz bestimmten Gittergeraden, der nach außen nicht merkbar wird. Für  $W_0$  ist also jetzt ein Wert von etwa 10000 cal/Mol zu erwarten. In Übereinstimmung damit zeigen die bisherigen Beobachtungen<sup>3)</sup>, daß man es bei thermisch angeregten allotropen Umwandlungen mit Schwellenenergien von 3000 bis 8000 cal/Mol zu tun hat. Somit stellen die Formeln von Frenkel-Kontorova auch das Wandern der thermisch angeregten Kettenreaktion

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **100**, 463, 1936. Es ist zu beachten, daß diese Verfasser selbst nicht die gesamte Schwellenenergie (bei Kochendörfer, l. c.,  $A_1$  genannt), sondern nur den mit dem genannten Faktor multiplizierten Betrag erhalten und angeben. Im weiteren Verlauf der Arbeit glauben Schmid und Boas außerdem zeigen zu können, daß eine thermische Anregung überhaupt nicht in Frage kommt, was dann erst durch E. Orowan, ZS. f. Phys. **102**, 112, 1936, und eingehender durch Kochendörfer (l. c.) widerlegt wurde. — <sup>2)</sup> Wenn dagegen Frenkel u. Kontorova die Reihenfolge der  $W_0$  ohne weiteres mit der Reihenfolge der Brinellhärten vergleichen, so kann dem nicht zugestimmt werden. Für die gesamten plastischen Eigenschaften ist ja außer  $W_0$  auch noch der Kerbfaktor sowie die Verfestigungs- und Erholungsfähigkeit von wesentlichem Einfluß. — <sup>3)</sup> Vgl. U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle.



bei allotropen Umklappvorgängen durch das Gitter dar, genau so, wie es früher qualitativ beschrieben worden war.

Nur auf der Grundlage der thermischen Anregung kann ein Problem gelöst werden, das bisher noch wenig behandelt wurde, nämlich die Frage, wie sich die Kettenreaktion seitlich ausbreitet. Allotrope Umklappvorgänge breiten sich ja bei reinen Einkristallen in Bruchteilen von Sekunden über den ganzen zentimetergroßen Kristall aus; und aus dem experimentellen Befund von Dehlinger, Gisen und Osswald<sup>1)</sup> an Co-Kristallen kann man mit Sicherheit schließen, daß die Sprünge von mindestens allen Atomen einer durchgehenden Netzebene statistisch voneinander abhängig sind. Bei weniger reinen Verhältnissen, wo man Nadelbildung hat, weiß man nach Wever und Engel, daß sich diese millimetergroßen Nadeln in höchstens  $\frac{1}{9000}$  sec bilden. Es werden also bei diesen Vorgängen die Grenzen der Mosaikblöcke glatt übersprungen. Etwas anders ist es bei der plastischen Translation; hier ergibt das Studium der Verfestigung nach Taylor und Kochendörfer (l. c.), daß die Versetzungen durch die Mosaikblöcke durchwandern, aber an ihren Grenzen hängenbleiben. Offenbar rührt dies davon her, daß die Abnahme der freien Energie beim Wandern der Versetzungen, die hier gleich der Arbeit der äußeren Spannungen ist, wesentlich kleiner ist als bei den allotropen Umwandlungen. Immerhin wird aber auch bei der Versetzungswanderung mindestens eine durch den Mosaikblock durchgehende Netzebene, wenn nicht der ganze Mosaikblock überhaupt gleichzeitig erfaßt.

Nun genügt die thermische Anregung eines einzelnen Atomsprunges zwar zur Ausführung der Kettenreaktion in einer eindimensionalen Kette, nicht aber in einem zwei- oder gar dreidimensionalen Bereich. Es müssen also in vielen benachbarten Ketten nahezu gleichzeitig thermische Anregungen stattfinden. Dies wird durch zwei Umstände ermöglicht: Erstens durch die Spannungen, die in der ganzen Nachbarschaft eines über die Potentialschwelle gelangten Atoms auftreten, deren Energie durch die erste Anregung aufgebracht wird, die dann aber die Schwellenenergie für weitere Anregungen aller benachbarten Atome stark erniedrigen<sup>2)</sup>. Zweitens

---

<sup>1)</sup> Vgl. U. Dehlinger, l. c. — <sup>2)</sup> Vgl. dazu die ausführliche Behandlung der Nadelbildung von Martensit unter dem Einfluß solcher Spannungen bei U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen, § 33, 1939. In letzter Zeit werden derartige Vorgänge oft mit dem Schlagwort Kooperativ-Phänomene bezeichnet. Wir sind aber der Ansicht, daß die meist sehr allgemeinen, von diesem Begriff ausgehenden Ausführungen viel weniger Aufschluß geben als die Behandlung der Einzelfälle mit Hilfe der anschaulichen Spannungen.



dadurch, daß nach dem in Abschnitt I Gesagten nicht einzelne Atome, sondern alle Atome eines größeren Bereichs gleichzeitig thermische Schwingungsenergie erhalten.

*III. Langwellige Eigenschwingungen von Atomreihen.* Die im vorstehenden beschriebenen Kettenreaktionen sind aperiodische, sich über das ganze Gitter fortpflanzende Atombewegungen. Faßt man diesen Vorgang als Eigenbewegung im Gitter auf, so liegt es nahe, nach Zwischenformen zwischen dieser Bewegungsart und den normalen kleinen Eigenschwingungen zu suchen. Man wird also erwarten, daß vielleicht im Gefolge der Kettenreaktionen Eigenschwingungen einzelner Atomreihen merkbar werden, deren Wellenlänge in der Größenordnung der makroskopischen Gitterabmessungen liegen.

Es sei bemerkt, daß es sich hierbei nicht etwa um Ultraschallschwingungen handelt. Dort sind die Gitterverzerrungen wie beim normalen Schall in drei Dimensionen nahezu homogen, d. h. es schwingen ganze Volumenteile gegeneinander. Hier sollen aber Schwingungen einzelner Gittergeraden oder Netzebenen gegen ihre Nachbarn betrachtet werden.

In der Tat haben vor kurzem Förster und Scheil<sup>1)</sup> derartige Eigenschwingungen aufgefunden. Sie messen mit einer trägheitsfreien Anordnung den zeitlichen Verlauf des elektrischen Widerstandes bei der Bildung einzelner Verformungszwillinge oder beim Umklappen einzelner Martensitnadeln. Sie finden dabei zunächst einen starken, dem Ablauf der Kettenreaktion entsprechenden Ausschlag und daran anschließend einen gedämpft periodischen Verlauf. Die Frequenz der Schwingung beträgt etwa 10000/sec; in gestörten Gittern überlagern sich darüber größere Frequenzen. Die Ergebnisse sind weitgehend unabhängig von der äußeren Form der Probe; es handelt sich also nicht um Ultraschall.

Die Tatsache, daß sich der Widerstand des ganzen Stückes im Takt der Schwingungen zeitlich ändert, zeigt, daß stehende Wellen auftreten; bei fortschreitenden Wellen würde sich ja nur der Widerstand einzelner Volumenelemente ändern, der integrierte Widerstand aber konstant bleiben. Berechnet man aus der gemessenen Frequenz und der normalen Schallgeschwindigkeit die Wellenlänge, so kommt man auf eine Größenordnung von einigen Zentimetern. In Wirklichkeit wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Schwingungen ebenso wie die der aperiodischen Bewegung kleiner als die Schallgeschwindigkeit sein, weil die Ausschläge der Atome hier so groß sind, daß sie weit in den flacheren Teil der periodischen Potentialkurve hineinreichen.

<sup>1)</sup> F. Förster u. E. Scheil, ZS. f. Metallkde. **32**, 165, 1940.

Eine solche stehende Schwingung kann aus der in Abschnitt II beschriebenen aperiodischen Bewegung durch Reflexion an den Korngrenzen entstehen. Eine wenigstens teilweise Reflexion ist zu erwarten, weil die ja an ganz bestimmte Netzebenen gebundenen Bewegungen sich über die Korngrenzen hinweg nicht ausbreiten können. Die Wellenlänge der Schwingungen ist demnach etwa gleich der Ausdehnung der Körner anzusetzen. Eine mathematische Behandlung der Vorgänge ist in Aussicht genommen.

#### *Zusammenfassung.*

1. Für die Zahl der Atomsprünge in der Zeiteinheit bei thermischer Anregung wird eine Formel abgeleitet und eine zahlenmäßige Bestimmung der darin auftretenden Konstanten versucht.

2. Die kürzlich von Frenkel und Kontorova gegebene mathematische Darstellung einer aperiodischen Eigenbewegung von Atomreihen im Gitter ist nichts anderes als ein spezieller Fall des früher von Taylor, Polanyi und Kochendörfer bzw. Dehlinger beschriebenen Wanderns von Versetzungen bzw. Kettenreaktionen durch das Gitter. Im Gegensatz zu der Auffassung von Frenkel und Kontorova müssen aber, wie das Experiment nach Kochendörfer zeigt, bei der plastischen Translation, bei Umwandlungen und Zwillingsbildung diese Zustände durch Sprünge einzelner Atome im wesentlichen thermisch angeregt werden.

3. Die kürzlich von Förster und Scheil im Gefolge von Umwandlungen und Zwillingsbildung aufgefundenen langwelligen Schwingungen sind als Zwischenformen zwischen den aperiodischen Eigenbewegungen und den normalen kleinen Eigenschwingungen aufzufassen.

---

## Versuch einer elektronenphysikalischen Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes.

Von Karl Michael Koch.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1940.)

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wird gezeigt, daß die sogenannte Londonsche Gleichung nur den normalen Abschirmeffekt der Supraleiter darstellt, wie man ihn beim Einschalten eines Magnetfeldes *nach* hergestelltem Supraleitzustand beobachtet. In der Ableitung dieser Gleichung steckt aber die unendliche Leitfähigkeit schon als Voraussetzung darin, es können daher aus ihr nie Schlüsse gezogen werden, die auf den Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand, somit für den Mechanismus des Meissner-Ochsenfeld-Effekts, Geltung haben sollen. Dieser Übergang erfordert — das hat man bisher nicht beachtet —, eine Temperaturdifferenz zwischen dem Versuchskörper und der Umgebung, daher eine Wärmeströmung von innen nach außen. Im zweiten Abschnitt wird gezeigt, daß unter etwas vereinfachenden Voraussetzungen diese Wärmeströmung bei konstantem Magnetfeld einen Ettingshausen-Nernst-Effekt liefern muß, der in Analogie zum Corbino-Effekt einen Kreisstrom hervorbringt. Beim Eintritt der Supraleitung verwandelt sich dieser Kreisstrom, unter Berücksichtigung der unendlichen Leitfähigkeit, in den Abschirmstrom, der das Magnetfeld im Inneren aufhebt. Im dritten Abschnitt werden einige Versuchsmethoden erörtert, die zur experimentellen Überprüfung dieser Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effekts dienen könnten.

### *I. Der Meissner-Ochsenfeld-Effekt und die Londonsche Theorie.*

*Vorbemerkung.* In einer Polemik gegen eine Arbeit von F. Bopp hat London (1) behauptet, es sei unmöglich, den Meissner-Ochsenfeld-Effekt durch einen auf klassischen Gesetzen beruhenden Elektronenmechanismus zu erklären. Man kann also wohl nicht gut einen solchen Erklärungsversuch unternehmen, ohne sich mit der Londonschen Behauptung auseinandergesetzt zu haben. Dabei muß vorausgeschickt werden, daß die Arbeit von Bopp (2) gar keinen solchen Versuch enthält. Bopp will vielmehr durch eine Erweiterung der Beschleunigungsgleichung, der er die Lorentz-Kraft und ein hydrodynamisches Glied anfügt, die Londonschen Grundgleichungen ableiten. Eine Auseinandersetzung mit dieser Arbeit würde für unser Problem, trotz des formalen Zusammenhangs, der sich durch die Verwendung der Lorentz-Kraft ergibt, keine Förderung bringen. Es scheint mir wichtiger, zuerst einmal zu zeigen, daß die Londonsche Gleichung, richtig aufgefaßt, lediglich den *normalen Abschirmeffekt der Supraleiter* darstellt, daß aus ihr aber kein Schluß über die Vorgänge möglich ist, die den Supraleitzustand einleiten. Die weiter unten entwickelte Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effekts verlegt die für die

Verdrängung des Magnetfeldes verantwortlichen Vorgänge in den Übergangsbereich zwischen Normal- und Supraleitung, somit liegen sie außerhalb des Geltungsbereiches aller Schlüsse, die aus der Londonschen Gleichung gezogen werden können.

1. Der gewöhnliche Abschirmeffekt ist von Becker (3) mittels eines Kunstgriffes (Becker ging von dem Problem einer rotierenden supraleitenden Kugel aus) berechnet worden. Unter dem normalen Abschirmeffekt wird bekanntlich folgende Erscheinung verstanden. Bringt man einen Supraleiter *nach* Eintritt der Supraleitung in ein magnetisches Feld, so beobachtet man, daß keine Kraftlinien in den Körper eindringen, dieser sich somit so verhält, als ob er die Permeabilität  $\mu = 0$  besitzen würde. In der konkreten Durchführung dieses Versuches wird immer so vorgegangen, daß man den Supraleiter mit einer Magnetisierungsspule umgibt, die ein annähernd homogenes Feld erzeugt. Beim Einschalten des Magnetisierungsstroms entsteht in dem Probekörper durch Induktion ein Strom oder, besser gesagt, eine Stromverteilung, deren magnetisches Feld dem primären Feld jedenfalls entgegengesetzt ist. Infolge des Wegfalls des Ohmschen Widerstandes ist der Strom im Supraleiter nur durch die Elektronenträgheit bestimmt, der Ausdruck hierfür ist die Beschleunigungsgleichung

$$A \frac{dJ}{dt} = \mathfrak{E}; \quad A = \frac{m}{ne^2} \dots \quad (1)$$

Bemerkenswerterweise verknüpft diese nicht den Strom selber, sondern nur seinen zeitlichen Differentialquotienten mit der Feldstärke. Die elektrische Feldstärke erhalten wir für unseren Fall (zeitlich veränderliches Magnetfeld) aus der Maxwellschen Gleichung

$$\text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}.$$

Wir haben hier  $\mu = 1$  gesetzt, die Berechtigung ergibt sich aus dem Erfolg. Die Gegeninduktion des Stromes kann ganz einfach in Rechnung gesetzt werden, wenn man unter  $\mathfrak{H}$  die Resultierende aus dem primären Felde  $\mathfrak{H}_1$  und dem vom Induktionsstrom erzeugten Feld  $\mathfrak{H}_2$  versteht. Dieses letztere ist seinerseits durch

$$\text{rot } \mathfrak{H}_2 = \frac{1}{c} 4\pi J$$

bestimmt, weil aber das primäre Feld naturgemäß wirbelfrei ist, so kann man wegen

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \text{rot } (\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2) = \text{rot } \mathfrak{H}_1 + \text{rot } \mathfrak{H}_2$$

für  $\text{rot } \mathfrak{H}_1 = 0$  setzen, somit gilt für das resultierende Feld

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c} 4\pi J.$$



Wird dies nach der Zeit differenziert und das Ergebnis in Gleichung (1) eingesetzt, so erhält man

$$\Delta J = \frac{\Delta c}{4\pi} \operatorname{rot} \dot{\mathfrak{H}} = \mathfrak{E}.$$

Bildet man weiter

$$\frac{\Delta c}{4\pi} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \dot{\mathfrak{H}} = \operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}$$

und beachtet, daß

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} = \operatorname{grad} \operatorname{div} - \Delta; \quad \text{wobei} \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0,$$

so erhält man schließlich

$$\frac{\Delta c^2}{4\pi} \Delta \dot{\mathfrak{H}} = \dot{\mathfrak{H}}. \quad (2)$$

Dies läßt sich nach der Zeit integrieren und gibt

$$\frac{\Delta c^2}{4\pi} \Delta (\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) = \mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0 \quad (3)$$

bzw., da das Feld zur Zeit Null gleichfalls Null ist,

$$\frac{\Delta c^2}{4\pi} \Delta \mathfrak{H} = \mathfrak{H}. \quad (4)$$

Das ist nun die Grundgleichung der Londonschen Theorie. Der Unterschied in der Herleitung liegt darin, daß ihr hier ein ganz bestimmter physikalischer Sinn unterlegt wurde, während sie bei London rein formal erfolgt. Damit hängt zusammen, daß hier die Integrationskonstante in Gleichung (3) sinngemäß Null wird, während London hierzu erst den Meissner-Ochsenfeld-Effekt heranziehen muß. Über diesen letzten Punkt wird noch zu sprechen sein. Daß aber Gleichung (4) wirklich der Ausdruck des Abschirmeffektes ist, ist leicht einzusehen. Nehmen wir zur Vereinfachung an, daß der Versuchskörper ein Zylinder und seine Achse parallel zur Feldrichtung ist, so kann das Feld nur in radialer Richtung variieren, Gleichung (4) wird einfach zu

$$\frac{d^2 H_z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dH_z}{dr} - \frac{4\pi}{\Delta c^2} H_z = 0. \quad (5)$$

Durch Einführung der neuen Variablen

$$\varrho = kr; \quad k = \sqrt{\frac{4\pi}{\Delta c^2}}$$

geht (5) in

$$\frac{d^2 H_z}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{dH_z}{d\varrho} - H_z = 0 \quad (5a)$$

über. In dieser Gleichung kann das zweite Glied für Werte von  $r$ , die nahe 1 liegen, wegen des sehr kleinen Koeffizienten  $1/\varrho \sim 10^{-6}$  vernachlässigt werden, man erhält so die Näherungslösung

$$H_z = H_{0,z} e^{-k(R-r)}. \quad (6)$$

$H_{0,z}$  ist das an der Oberfläche des Versuchskörpers bzw. im Außenraum herrschende Feld. (Dabei ist allerdings ein unendlich langer Zylinder vorausgesetzt.) Wenn  $R - r = 1/k$ , also annähernd  $10^{-6}$  cm ist, so ist das Feld schon auf den  $e$ -ten Teil des Wertes an der Oberfläche gesunken, praktisch genommen ist es also im Innern des Supraleiters überall gleich Null. Den Strom, der die durch Gleichung (6) dargestellte Feldverteilung hervorbringt, erhält man aus (6) durch Bildung von  $\text{rot } H$ . Man findet

$$J_{\varphi} = \frac{k H_{0,z}}{4\pi} e^{-k(R-r)}. \quad (7)$$

Der Abschirmstrom fließt also nur in einer dünnen Oberflächenschicht von ungefähr  $10^{-6}$  cm Dicke. Man kann zur Kontrolle den Strom über den ganzen Querschnitt (Höhe = 1 cm) integrieren und erhält

$$I = \int J dr = \frac{k H_{0,z}}{4\pi} \int_0^R e^{-k(R-r)} dr = \frac{H_{0,z}}{4\pi}.$$

Das ist aber gerade der Strom, der innerhalb des von ihm umschlossenen Raumes ein homogenes Magnetfeld von der Größe  $H_{0,z}$  erzeugt. Wir haben somit gezeigt, daß die Induktionswirkung des eingeschalteten Magnetfeldes, unter Berücksichtigung der unendlichen Leitfähigkeit, eine Stromverteilung liefert, deren Magnetfeld das primäre Feld im Innern des Supraleiters vollkommen aufhebt. Gleichung (6), die Grundgleichung der London'schen Theorie, ist der formale Ausdruck dieses Sachverhalts. Der tiefere Sinn dieser Ableitung ist der, daß damit das magnetische Verhalten der Supraleiter nur als Folge ihrer unendlichen Leitfähigkeit dargestellt wird.

2. In diese so einfachen und einleuchtenden Zusammenhänge kann man den Meissner-Ochsenfeld-Effekt, wenn man korrekt vorgehen will, überhaupt nicht einordnen. Hier wird das Magnetfeld noch vor Unterschreitung des Sprungpunktes eingeschaltet, es ist also während der Umwandlung konstant. Das macht es unmöglich, das Induktionsgesetz anzuwenden. Trotzdem beobachten wir nach Unterschreitung des Sprungpunktes dieselbe vollkommene Verdrängung des Magnetfeldes aus dem Inneren des Versuchskörpers, wie im ersten Falle. Man wird annehmen wollen, daß auch in diesem Falle ein Abschirmstrom durch sein Magnetfeld das primäre Feld verdrängt, nur sieht man bei oberflächlicher Betrachtung keine Möglichkeit, das Einsetzen dieses Stromes zu erklären. Nun kann man natürlich auch auf jede weitere Erklärung verzichten und sich damit begnügen, festzustellen, daß auch bei dieser Reihenfolge der Veränderungen: <sup>zuerst</sup> Einschalten des Magnetfeldes und dann Herstellung der Supraleitung

durch Abkühlen, im stationären Endzustand dieselbe, durch Gleichung (6) beschriebene Feldverteilung besteht, wie im ersten Falle. Man kann sogar weiter gehen und aus der offensichtlichen Umkehrbarkeit dieser beiden Vorgänge andere Gesetzmäßigkeiten folgern. So hat man z. B. die Rutgersche Gleichung abgeleitet, die von der Erfahrung gut bestätigt wird.

Ganz anders ist die Stellung Londons (4) zu diesem Problem. Nachdem er die Gleichung (3) durch eine, wie schon gesagt, rein formale Verknüpfung der Beschleunigungsgleichung mit den Maxwell'schen Gleichungen abgeleitet hat, erklärt er, in dieser Gleichung bedeute für den Fall des Meissner-Ochsenfeld-Versuchs  $H_0$  das Magnetfeld im Augenblick des Einsetzens der Supraleitung, also das Feld, das im normalleitenden Zustand den Körper erfüllt. Hat aber  $H_0$  einen von Null verschiedenen Wert, so wird Gleichung (3) inhomogen und hat dann die Lösung

$$H_z = H_0 - H_0 e^{-k(R-r)}. \quad (8)$$

Das heißt aber: das ursprüngliche Feld wird nur an der Oberfläche durch das exponentiell rasch abnehmende Feld, das der Lösung der homogenen Gleichung entspricht, überlagert, ist also praktisch im ganzen Inneren des Körpers erhalten. Dieser Sachverhalt, den London mit dem Schlagwort „eingefrorenes Feld“ bezeichnet, ist nun tatsächlich — darin müssen wir ihm recht geben, mit dem Ergebnis des Meissner-Ochsenfeld-Versuchs — unvereinbar. Daraus zieht London nun den Schluß, die Beschleunigungsgleichung, d. h. der formale Ausdruck der unendlichen Leitfähigkeit, sei keine zureichende Beschreibung des Supraleitzustandes, weil sich aus ihr Konsequenzen ergeben, wie die Gleichung (8), die mit der Erfahrung in Widerspruch stehen. Die durch Nullsetzung von  $H_0$  sich ergebende Gleichung (4) bezeichnet er als ein *originäres Naturgesetz*, und die mit Hilfe einfacher Umformungen erhaltene Gleichung

$$A c \operatorname{rot} J = - \mathfrak{H} \quad (9)$$

als den eigentlichen Ersatz des Ohmschen Gesetzes für den Supraleiter. Nicht das elektrische Feld, sondern allein das Magnetfeld sei gemäß Gleichung (9) die Ursache des Stromes, also der Elektronenbewegung. Und von diesem Standpunkt aus lehnt er jeden Versuch, den Meissner-Ochsenfeld-Effekt durch einen klassischen Elektronenmechanismus zu erklären, ab.

Der Fehlschluß, der London zu diesen Behauptungen führt, liegt eigentlich ganz klar zutage. Man gewinnt aus der Beschleunigungsgleichung, d. h. unter Voraussetzung des schon bestehenden Supraleitzustandes, Gleichung (2) und aus ihr durch Integration Gleichung (3). Diese Integration kann aber nie über einen Bereich erfolgen, innerhalb dessen die Voraus-

setzungen der Gleichung (2) irgendwo nicht erfüllt sind, somit nur über einen Bereich, der zur Gänze im supraleitenden Gebiet liegt. Was beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand mit einem Magnetfeld geschieht, das den Versuchskörper erfüllt, darüber können unsere Gleichungen nichts aussagen. Eine Untersuchung der Vorgänge, die den Übergang begleiten, auf die Möglichkeit der Auslösung eines Abschirmstromes kann in Überlegungen, die sich auf die Gleichungen (2) bis (4) stützen, kein Hindernis finden.

## II. Die Wirkung des Magnetfeldes auf die Thermoelektronen als auslösende Ursache des Meissner-Ochsenfeld-Effektes.

Wir haben die Frage nach den Vorgängen aufgeworfen, die den Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand begleiten. Denken wir uns also wieder einen Versuchskörper von zylindrischer Form, die Achse

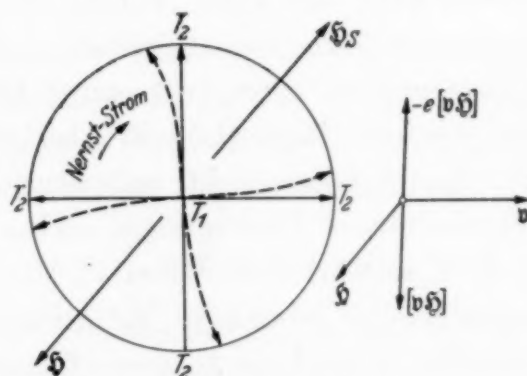


Fig. 1. Die dem Temperaturgefälle folgend ( $T_1 > T_2$ ) sich von innen nach außen bewegendenden Elektronen werden vom Magnetfeld  $H$  abgelenkt. Die Nebenfigur zeigt für ein nach rechts laufendes Elektron die Richtung der Lorentz-Kraft. Der so entstehende Kreisstrom ist in der Figur im konventionellen Sinne (positive Ladungsträger) eingezeichnet. Sein Magnetfeld  $H_S$  ist dem primären ( $H$ ) entgegengesetzt.

parallel zur Richtung des Magnetfeldes, und nun kühlen wir ab, um die Sprungtemperatur zu unterschreiten. Zur Abkühlung ist erforderlich, daß die Umgebung des Körpers immer eine tiefere Temperatur aufweist, als dieser selber, und daß Wärme aus dem Körper in das Kühlmittel strömt. Ist der Zylinder so langgestreckt, daß wir den Einfluß der Endflächen vernachlässigen können, so ist diese Strömung überall *radial* und senkrecht zur Achse, somit auch *senkrecht zum Magnetfeld*. Dann muß aber in jedem Radius der *Ettingshausen-Nernst-Effekt*, eine elektrische Feldstärke senkrecht zum Radius und zum Magnetfeld, auftreten. Diese Feldstärke muß in der speziellen Situation einen Kreisstrom auslösen (Fig. 1). Wir haben sozusagen das thermomagnetische Analogon zum *Corbino-Effekt* vor uns. Beim Corbino-Effekt wird einer kreisförmigen Platte, deren Fläche senkrecht



zum Magnetfeld ist, in der Mitte ein Strom zugeführt und am Rande allseitig abgeleitet, so daß eine radiale Strömung entsteht. Durch den Hall-Effekt wird diese abgelenkt und eine zirkuläre Teilströmung ausgebildet, die Corbino (5) durch ihre Induktionswirkung beim Ein- und Ausschalten des Stromes nachweisen konnte. Im Falle einer radialen Wärmeströmung müßte der Nachweis des zirkulären elektrischen Stromes noch viel bequemer sein als beim Corbino-Effekt. Nun erklärt die Elektronentheorie die galvano- und thermomagnetischen Effekte durch die Lorentz-Kraft, die das Magnetfeld auf die in Bewegung befindlichen Leitungselektronen ausübt. Über die Schwierigkeit, die darin liegt, daß das Vorzeichen dieser Effekte vielfach dem entgegengesetzt ist, das sich aus der Richtung der Lorentz-Kraft ergibt, wollen wir vorläufig hinweggehen und die Richtung des Stromes zu bestimmen versuchen, die in unserem Falle bei normalem Verhalten der Elektronen auftreten müßte. Die Elektronen bewegen sich mit dem Wärmestrom von innen nach außen; nehmen wir an, das Magnetfeld wirke senkrecht zur Zeichenfläche von rückwärts nach vorne, so liefert das eine Elektronenströmung im entgegengesetzten Uhrzeigersinne. Das von dieser Strömung erzeugte Magnetfeld ist aber dem ursprünglichen Feld entgegengesetzt. Man vergesse nicht, daß wir vorläufig den Supraleitzustand noch nicht in unsere Überlegungen einbezogen haben; dieser zirkuläre, das Magnetfeld schwächende Strom ist nur an die Bedingung des radialen Temperaturgefälles gebunden. Natürlich ist die Schwächung des Magnetfeldes quantitativ durchaus zu vernachlässigen.

Jetzt wollen wir endlich annehmen, daß der Sprungpunkt unterschritten und — das ist wohl eine ganz plausible Annahme — in einer dünnen Oberflächenschicht des Körpers der Supraleitzustand erreicht ist. Es bestehen nunmehr zwei Möglichkeiten, die aber beide zum gleichen Ergebnis führen. Die eine liegt darin, daß der Ettingshausen-Nernst-Effekt auch in der supraleitenden Schicht weiter wirksam ist — der Wärmestrom geht ja durch den Supraleiter ungehindert hindurch und auch das Magnetfeld bleibt nach unserer Annahme im Supraleiter zunächst bestehen. (Diese Annahme war die Grundlage der Erklärung des gewöhnlichen Abschirm-effektes im 1. Abschnitt.) Der Nernst-Effekt liefert eine zirkuläre elektrische Feldstärke, die der magnetischen Feldstärke und der Dichte des Wärmestromes proportional ist. Der hierdurch ausgelöste Kreisstrom wird aber in der supraleitenden Schicht nicht mehr durch den Ohmschen Widerstand begrenzt, sondern gehorcht der Beschleunigungsgleichung

$$A \frac{dJ}{dt} = \mathfrak{E}.$$

Daß der Strom trotzdem nicht ins Unbegrenzte anwächst, liegt daran, daß er ein Magnetfeld hervorbringt, das nach den früheren Erörterungen dem primären Feld entgegenwirkt. Die elektrische Strömung spielt sich in unserem Beispiel in einer zylindrischen Schicht ab; wir haben überdies angenommen, daß der Zylinder genügend lang ist, in diesem Falle ist das Feld homogen und durch die Gleichung

$$H_S = 4 \pi J d \quad (1)$$

bestimmt.  $J$  ist die Stromdichte,  $d$  die Dicke der Schicht,  $Jd$  somit die Stromstärke in einem Querschnitt von der Höhe 1. Setzen wir nunmehr die elektrische Feldstärke proportional dem augenblicklichen Werte des Magnetfeldes, so müssen wir berücksichtigen, daß dieses gleich dem ursprünglichen Feld  $H_0$  vermindert um das vom Strom erzeugte Feld  $H_S$  ist, also

$$\mathcal{E} = k (H_0 - H_S). \quad (2)$$

$k$  ist das Produkt aus dem Koeffizienten des Nernst-Effektes  $A_{EN}$  und der Dichte des Wärmestromes und hat die Größenordnung von  $10^{-6}$ . Setzen wir den Wert von  $H_S$  aus Gleichung (1) in Gleichung (2) und das Ganze in die Beschleunigungsgleichung ein, so erhalten wir

$$\Lambda c^2 \frac{dJ}{dt} + 4 \pi k d J - k H_0 = 0. \quad (3)$$

(Der Faktor  $c^2$  bei  $\Lambda$  ergibt sich aus der Umrechnung ins elektromagnetische Maßsystem.). Gleichung (3) liefert die Lösung

$$J d = \frac{H_0}{4 \pi} \left( 1 - e^{-\frac{4 \pi k d}{\Lambda c^2} t} \right). \quad (4)$$

Die Stromstärke nähert sich demnach schnell dem Grenzwert, bei welchem das vom Strom erzeugte Feld das ursprüngliche Feld im Inneren des Körpers aufhebt. Die Zeit, in der dieser Endzustand erreicht wird, ist durch den Faktor, der im Exponenten vor  $t$  steht, bestimmt.  $\Lambda c^2$  hat die Größenordnung  $10^{-12}$ , für das Produkt  $k d$  ist also ein sehr weiter Spielraum gegeben, um einen sehr schnellen Ablauf des ganzen Vorganges erwarten zu lassen.

Im vorstehenden war vorausgesetzt worden, daß der Nernst-Effekt auch im supraleitenden Zustand wirksam ist, solange nicht der Abschirmstrom das Magnetfeld verdrängt. Es wird eine nicht ganz leichte Aufgabe der experimentellen Forschung sein, das Zutreffen dieser Voraussetzung zu überprüfen. Es besteht aber noch eine zweite, von ihr unabhängige Möglichkeit, den Meissner-Ochsenfeld-Effekt durch einen Elektronenmechanismus

zu erklären. Wir haben ja eingangs dieses Abschnittes ausgeführt, daß auf alle Fälle in der normalleitenden Schicht, die unterhalb der supraleitenden liegt, der Nernst-Effekt wirksam ist und dort einen Kreisstrom hervorruft. Dieser Kreisstrom erzeugt an der Peripherie der normalleitenden Schicht ein elektrisches Feld, das in den Supraleiter hineinreicht und dort einen Suprastrom auslöst. Es bleibt formal bei den Ansätzen 1 bis 3, nur wird die Proportionalitätskonstante  $k$  auch den Ohmschen Widerstand des Normalleiters oberhalb des Sprungpunktes enthalten, also vielleicht um einige Zehnerpotenzen kleiner sein, als dort angenommen. Man halte dieses Hineinreichen des elektrischen Feldes in den Supraleiter nicht für eine allzu kühne Annahme. Ich erinnere da an folgende Erscheinung. Fließt ein Strom durch einen Leiter mit einem Überzug aus supraleitendem Material, so geht bei Abkühlung unter den Sprungpunkt der gesamte Strom nur mehr durch die supraleitende Schicht. Das auslösende Moment dieses Vorganges kann nur das elektrische Feld an der Grenzschicht zwischen Normal- und Supraleiter sein.

Wir können also abschließend feststellen, daß unter gewissen, freilich noch nicht ganz gesicherten Voraussetzungen der Meissner-Ochsenfeld-Effekt durch die Wirkung des konstanten Magnetfeldes auf die infolge des Temperaturgradienten in radialer Bewegung befindlichen Leitungselektronen erklärt werden kann. Über einige Einwände, die gemacht werden können, soll im nächsten Abschnitt gesprochen werden, weil sie eigentlich nur durch zweckentsprechende experimentelle Untersuchungen widerlegt werden können. Nur ein Problem möge in Kürze noch gestreift werden, es ist das die Rolle des anormalen Vorzeichens. Ich habe bereits einiges Material zusammengestellt — über das an anderer Stelle berichtet wird —, aus dem hervorgeht, daß die anormalen galvano- und thermomagnetischen Effekte so, wie es schon Eittingshausen vermutet hat, auf sekundären Vorgängen beruhen, die primäre Wirkung der Lorentz-Kraft auf die Leitungselektronen also durchaus normal ist. Daß gerade im Falle des Meissner-Ochsenfeld-Effektes die normale Wirkung des Magnetfeldes auf die Leitungselektronen zum Durchbruch kommt, dürfte für die Aufklärung der anormalen Effekte von ausschlaggebender Bedeutung sein.

### *III. Vorschläge zur experimentellen Überprüfung.*

Man hat sich bisher damit begnügt, den Meissner-Ochsenfeld-Effekt ohne Rücksicht auf seinen zeitlichen Verlauf so zu messen, daß nur der Endzustand nach erreichter Supraleitung festgestellt werden konnte. Es ist leicht einzusehen, daß sehr wichtiges Material zur Überprüfung unserer



Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes gewonnen werden kann, wenn man nunmehr auch auf den zeitlichen Ablauf des Abschirmvorganges achtet. Gleichung (4) im vorigen Abschnitt zeigt schon an dem einfachen Beispiel des von außen gekühlten Zylinders, daß bei extrem kleinen Temperaturgradienten (sehr kleines  $k$ ) Verzögerungen auftreten könnten, die eine Bestätigung für unsere Auffassung wären. Verzögerungen im Einsetzen des Abschirmeffektes sind aber ganz besonders in Fällen zu erwarten, bei denen der Temperaturgradient nicht die günstigste Richtung zum Magnetfeld, also die senkrechte, aufweist. Einen interessanten Extremfall stellt eine zylindrische Röhre dar, die von innen gekühlt wird, so daß der Temperaturgradient die umgekehrte Richtung hat und infolgedessen der Ettingshausen-Nernst-Strom das Magnetfeld stärken müßte, anstatt es zu schwächen. Der Abschirmeffekt ist auch in diesem Falle, wie Prof. Meissner mündlich mitteilte, beobachtet worden. Es wäre anzunehmen, daß hier bei oszillographischer Aufnahme des Ablaufes ein labiles Zwischenstadium zu beobachten ist, vielleicht sogar ein Pendeln zwischen diesem Zwischenzustand und dem stabilen Endzustand. Möglicherweise entwickelt sich aus der Aufklärung dieses Sonderfalles sogar die endgültige Entscheidung über unsere Auffassung. Eine theoretische Diskussion scheint mir aber deshalb müßig, weil vorher die Frage geklärt werden muß, mit welcher Geschwindigkeit der Supraleitzustand vorschreitet, da das Verhältnis dieser Geschwindigkeit zu der der elektrischen Vorgänge sicher von größter Bedeutung ist. Man begnüge sich vorläufig mit der Andeutung, daß die vorhin ausgesprochene Vermutung von Zwischenstadien auf der Annahme beruht: das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten sei ein solches, daß während der Ausbildung des Stromes in einer Schicht schon wieder eine nächste Schicht entsteht, die die erste umgibt.

Diese Fragen lassen sich mit einer Versuchsmethode angreifen, die auch sonst zur Überprüfung unserer Vorstellung von dem Abschirmvorgang sehr geeignet ist. Man müßte nämlich Körper aus nicht supraleitendem Material mit dünnen Schichten von Supraleitern überziehen und feststellen, in welcher Weise der Ablauf des Abschirmvorganges von der Dicke der Schicht abhängt. Bei einem von außen gekühlten Zylinder wäre z. B. zu erwarten, daß unterhalb einer gewissen Schichtdicke der Meissner-Ochsenfeld-Effekt mit großer Verzögerung und nur teilweise auftritt, oberhalb dieser Schichtdicke hingegen der Verlauf von der Dicke der Schicht unabhängig wird. Wenn wir den Versuchskörper mit einer koaxialen Spule umgeben, deren Enden über einen Verstärker zu einem Oszillographen geführt sind, so gibt uns die Induktionsspannung den zeitlichen Differentialquotienten des



magnetischen Flusses innerhalb der von der Spule umschlossenen Fläche. Nach Gleichung (7) des ersten Abschnittes fließt der Abschirmstrom in der Hauptsache in einer Schicht von  $10^{-6}$  cm Stärke. Hat die supraleitende Schicht eine größere Dicke, so muß der volle Abschirmeffekt schon dann erreicht sein, wenn der Supraleitzustand die Schirmdicke von  $10^{-6}$  cm erreicht hat, das weitere Fortschreiten kann den Effekt nicht mehr beeinflussen. Anders bei der von innen gekühlten Röhre, vorausgesetzt, daß die Wandstärke mit dem Innenradius vergleichbar ist. Man hat sich hier vorzustellen, daß die Schicht, in welcher der Abschirmstrom fließt, mit dem Fortschreiten des Supraleitzustandes von innen nach außen verlegt wird. Die Fläche, innerhalb derer das Magnetfeld verdrängt wird, wächst somit, so daß der Verlauf des Abschirmvorganges auf die Zeit auseinandergezogen wird, die erforderlich ist, damit die Röhre in ihrer ganzen Dicke supraleitend wird.

Von Interesse wäre es auch, dünne zylindrische Schichten durch Schnitte parallel zur Richtung des Magnetfeldes zu zerteilen: hierdurch müßte eigentlich der Abschirmeffekt zerstört werden.

Selbstverständlich wird man aber vor allem bemüht sein müssen, den Ettingshausen-Nernst-Effekt bei Temperaturen in der Nähe des Sprungpunktes zu bestimmen. Vielleicht gelingt es sogar, ihn unterhalb des Sprungpunktes nachzuweisen, wenn man dünne Schichten verwendet, die das Magnetfeld durchdringen kann. Das Ausbleiben des Hall-Effektes (6) ist ja doch nur auf das Nichteindringen des Magnetfeldes in Versuchskörper von größerer Dicke zurückzuführen.

*Schlußbemerkung.* Man mag im Zweifel sein, ob die Erklärung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes durch einen Mechanismus, der von der unendlichen Leitfähigkeit als der primären Eigenschaft der Supraleiter ausgeht, eine Frage von genügender Bedeutung ist, um die mühevollen Untersuchungen zu rechtfertigen, die nach dem vorher Ausgeführten zur Überprüfung unseres Deutungsversuches notwendig sind. Ich meine nun, daß die Einordnung des Phänomens der Supraleitung in die Elektronentheorie der Elektrizitätsleitung uns vor die Entscheidung stellt, ob wir die unendliche Leitfähigkeit oder den absoluten Diamagnetismus ( $\mu = 0$ ) als primäre Eigenschaft voranstellen wollen. Nun enthält die Elektronentheorie — auch in ihrer wellenmechanischen Weiterentwicklung — ein Element, das noch einer wesentlichen Vertiefung bedarf: den Gedanken der Wechselwirkung zwischen den Elektronenbewegungen und den Wärmeschwingungen des Gitters. Eine Untersuchung der thermoelektrischen sowie der galvano- und thermomagnetischen Erscheinungen läßt es als

sehr wahrscheinlich ansehen, daß bei richtiger Formulierung dieses Wechselwirkungsprinzips Supraleiter und Isolator als Gegenpole erscheinen, zwischen denen der normale Leiter gleichsam als Mischtypus steht. Demgemäß sind unter den Effekten im Normalleiter solche zu finden, bei welchen Supraelektronen mitwirken. Gerade der durch unseren Deutungsversuch hergestellte Zusammenhang zwischen einem thermomagnetischen Effekt und einem Problem der Supraleitung ist für die Konkretisierung des angedeuteten Gedankens von größter Bedeutung. Wenn wir also durch die experimentelle Bestätigung unserer Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes zur Anerkennung des Primats der unendlichen Leitfähigkeit gelangen, so wird das einen wirksamen Ansporn zur Aufsuchung der Supraleitphänomene im Normalleiter und damit zur Ergänzung der Elektronentheorie liefern.

*Literatur.*

- 1) F. London, ZS. f. Phys. **108**, 542, 1938. — 2) F. Bopp, ebenda **107**, 623, 1937. — 3) R. Becker, G. Heller u. F. Sauter, ebenda **85**, 772, 1933. — 4) F. u. H. London, Physica **2**, 341, 1935; Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 71, 1935. — 5) Corbino, Phys. ZS. **12**, 561, 1911. — 6) H. Kamerlingh-Onnes u. K. Hof, Proc. Amsterdam **17**, 520, 1910.
-

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

## Rotationsanalyse der IV. positiven Banden des $N_2$ -Moleküls.

Von L. Gerö und R. Schmid in Budapest.

(Zugleich Meßergebnisse der Dissertation von Edith Jegesi enthaltend.)

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. August 1940.)

Die Meßergebnisse und die Einordnung der Linien der Banden  $\lambda$  2351 Å (0–1) und  $\lambda$  2448 Å (0–2) des  $D-B^3\Pi$ -Systems des Stickstoffs werden angegeben. Die Banden bestehen aus 15 Zweigen, wovon 5 kantenbildend sind. Die Struktur des oberen  $D$ -Zustandes ergibt sich gleich dem eines  $^3\Sigma_u^+$ -Terms, der keine meßbare Spinaufspaltung zeigt. Die Linien weisen Intensitätswechsel innerhalb der Zweige auf, und zwar sind bei geraden Werten der Rotationsquantenzahl  $J$  die  $S_1, Q_1, R_2, P_2, Q_3$  und  $O_3$ -Linien stärker, die von den Zweigen  $T_1, R_1, P_1, S_2, Q_2, O_2, R_3, P_3$  und  $N_3$  schwächer. Die Rotationskonstanten am  $D^3\Sigma_u^+ N_2$ -Zustand betragen  $B_0 = 1,961 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

Nachdem Strutt und Fowler<sup>1)</sup> die IV. positive Gruppe der Stickstoffbanden entdeckt hatten und Heurlinger<sup>2)</sup> ihre Einordnung als eine  $v' = \text{const.}$ -Serie angab, verliefen 20 Jahre, ohne daß weitere Forscher sich mit diesem Bandensystem befaßt hätten.

Im Laufe der Untersuchungen, die in diesem Institut zur Erforschung von Störungen in Bandenspektren während der letzten Jahre durchgeführt wurden, um so Angaben über noch unbekannte Molekülterme zu gewinnen, erschien es notwendig, über möglichst genaue Zahlenwerte der Triplett-aufspaltungen und der  $A$ -Typ-Dubletten der tieferen Schwingungszustände des  $B^3\Pi N_2$ -Terms zu verfügen, um in dieser Weise aus den beobachteten Anomalien in den  $C^3\Pi - B^3\Pi$  II. positiven Banden die Größe der Termverschiebungen des gestörten  $C^3\Pi$ -Zustandes berechnen zu können<sup>3)</sup>. — Leider sind diese  $B^3\Pi$ -Zustände durch die Feinstrukturanalyse des I. positiven Systems<sup>4)</sup>  $B^3\Pi - A^3\Sigma$  nicht zugänglich. Dagegen stellen die IV. positiven Banden Übergänge eben auf diese ( $v = 0, 1$  bis 6)  $B^3\Pi$ -Terme dar.

<sup>1)</sup> A. Fowler and R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 377, 1911. — <sup>2)</sup> T. Heurlinger, ZS. f. Phys. **1**, 82, 1920. — <sup>3)</sup> L. Gerö u. R. Schmid, ebenda **116**, 246, 1940. — <sup>4)</sup> S. M. Naudé, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 114, 1932; A. van der Ziel, Physica **1**, 353, 1934.

In der Spektralgegend des IV. positiven Systems  $D-B^3\Pi$  von  $N_2$  weist das große Gitter des Instituts noch ein genügendes Auflösungsvermögen

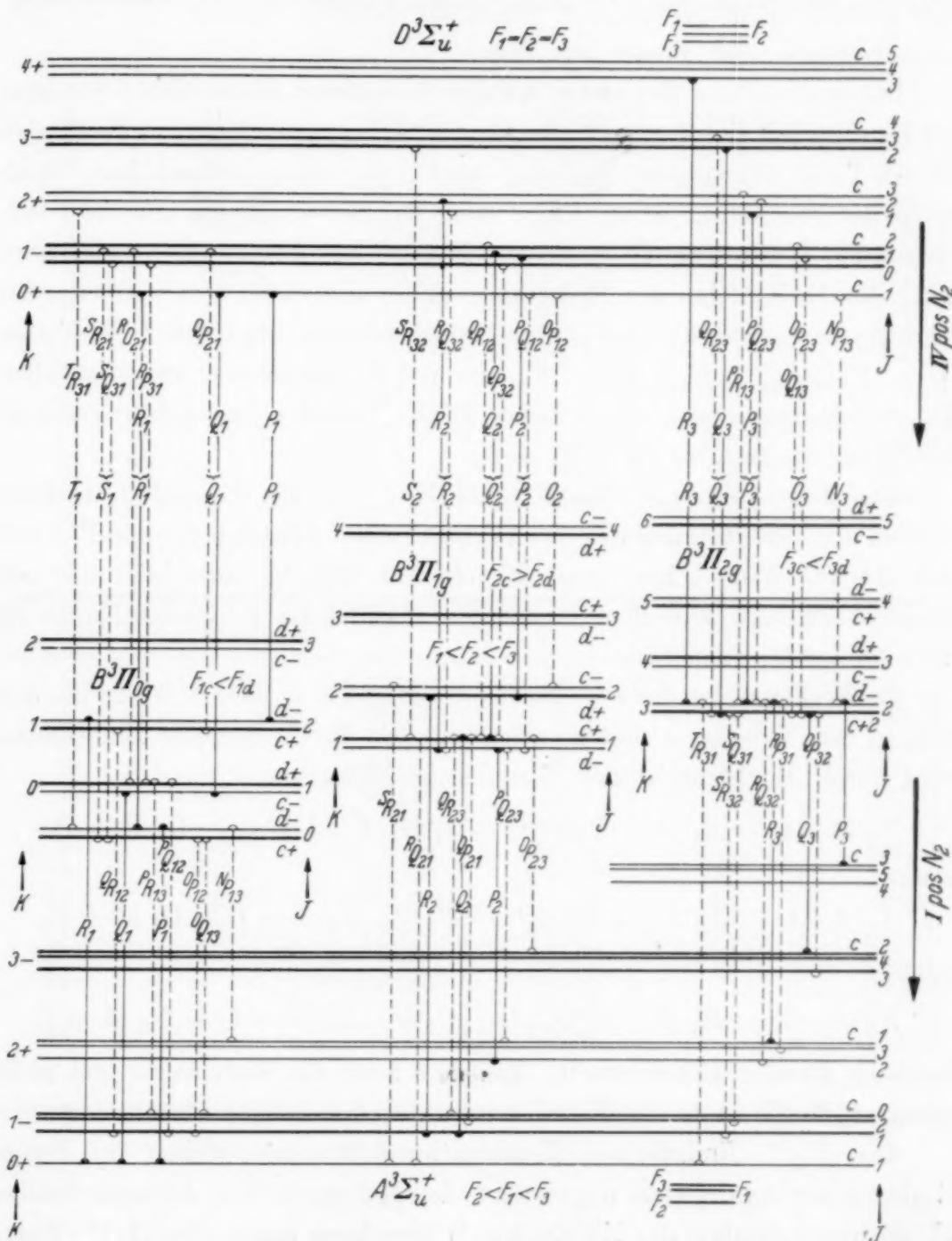


Fig. 1. Niveauschema, Übergänge und erste Linien der Zweige der I. und IV. positiven Banden des  $N_2$ -Moleküls. Die Spinkomponenten des oberen  $D^3\Sigma_u^+$ -Zustandes fallen innerhalb der Beobachtungsgrenzen durchweg zusammen:  $F_1 = F_2 = F_3$ .

und eine eben noch ausreichende Lichtstärke auf, um die Rotationsanalyse dieses wohl auch infolge experimenteller Schwierigkeiten bisher vernachlässigten Bandensystems durchführen zu können. Obwohl zur Anregung



eine ziemlich kräftige und kondensierte Entladung benutzt wurde, die mit einer leistungsfähigen rotierenden Löschfunkenstrecke hochfrequent gemacht war und in einem geräumigen Quarzrohr brannte, beliefen sich die Expositionszeiten noch immer auf Tage.

Die enge und auf den ersten Anblick kompliziert erscheinende Struktur der Banden ließ sich restlos in insgesamt 15 Zweige auflösen, wodurch sich ein  $^3\Sigma$ -Term als oberer Zustand, und zwar ohne beobachtbare Spinaufspaltung eindeutig ergab. Fig. 1 stellt das Niveauschema und die Übergänge der I. und der IV. positiven Banden des Stickstoffs vergleichend dar. Die Reihenfolge der Spinkomponenten des tieferen  $A\ ^3\Sigma$ -Zustandes  $F_2 < F_1 < F_3$  und die der  $A$ -Typ-Dublett-komponenten der  $B\ ^3\Pi$ -Terme  $F_{1c} < F_{1d}$ ,  $F_{2c} > F_{2d}$ ,  $F_{3c} < F_{3d}$  ist richtig gezeichnet; dagegen fallen die Spinkomponenten des oberen  $D^3\Sigma$ -Zustandes beobachtungsgemäß durchwegs zusammen,  $F_1 = F_2 = F_3$ .

Von den 15 Zweigen sind 5, nämlich  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $P_2$ ,  $P_1$  und  $Q_1$  kantenbildend und verleihen dadurch den IV. positiven  $N_2$ -Banden das von Fowler und Strutt (l. c.) schon bemerkte charakteristische Aussehen; die von diesen Verfassern zuweilen angedeutete zusätzliche schwache Kante ist dem Zweige  $Q_2$  zuzuordnen.

Die Wellenzahlen der  $\lambda = 2351\text{ Å}$  (0–1) und  $\lambda = 2448\text{ Å}$  (0–2)-Banden sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten. Die Richtigkeit der Einordnung wird durch die Identität der Kombinationsdifferenzen

$$T_1(J-1) - R_1(J-1), S_1(J) - Q_1(J), R_1(J+1) - P_1(J+1)$$

bzw.

$$S_2(J-1) - Q_2(J-1), R_2(J) - P_2(J), Q_2(J+1) - O_2(J+1),$$

ferner

$$R_3(J-1) - P_3(J-1), Q_3(J) - O_3(J), P_3(J+1) - N_3(J+1)$$

für beide Banden sichergestellt. Tabelle 3 zeigt die Mittelwerte und stellt somit  $\Delta_2 F'(K)$ , d. h. die Rotationsstruktur des  $D^3\Sigma$ -Zustandes dar.

Die  $\Delta_2 F''$ -(Endzustand-)Kombinationsdifferenzen stehen im besten Einklang mit den Werten, die man aus den Meßergebnissen der betreffenden II. positiven Banden des  $N_2$ -Moleküls<sup>1)</sup> berechnen kann. Die  $\Delta_1 F''$ -Werte stimmen ebenfalls mit den recht spärlichen Daten überein, die aus den zuweilen beobachteten  $Q$ -Zweigen der II. positiven Banden<sup>2)</sup> berechnet werden können.

<sup>1)</sup> E. Hulthén u. G. Johanson, ZS. f. Phys. **26**, 308, 1924; P. Lindau, ebenda **26**, 343, 1924; D. Coster, F. Brons u. A. van der Ziel, ebenda **84**, 304, 1933; A. Guntch, ebenda **86**, 262, 1933; G. Büttenbänder u. G. Herzberg, Ann. d. Phys. **21**, 577, 1934. — <sup>2)</sup> Z. B. Guntch, l. c.

Tabelle 1.  
 IV. Pos. N<sub>2</sub>, 0-1,  $^3\Sigma - ^3\Pi_0$ .

<i>J</i>	<i>T</i> <sub>1</sub>	<i>S</i> <sub>1</sub>	<i>R</i> <sub>1</sub>	<i>Q</i> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>1</sub>
0	42 608,06	42 602,54	42 595,90		
1	617,82	608,06	597,90	42 596,82	
2	628,21	615,52	600,63	595,90	42 588,59
3	639,50	623,21	603,92	595,90	584,42
4	650,94	631,03	608,06	595,90	580,75
5	663,30	639,50	613,15	595,90	578,56
6		648,98	619,09	597,90	576,20
7	692,25	659,35	625,52	600,63	574,75
8		670,60	632,99	603,92	574,41
9	723,13	682,13	641,28	608,06	574,75
10		695,06	650,30	613,15	576,20
11		708,68	660,17	619,09	578,76
12		723,13	670,60	625,52	580,75
13			682,13	632,99	584,42
14			694,14	641,28	588,59
15			706,83	650,30	593,54
16				660,17	

 $^3\Sigma - ^3\Pi_1$ .

<i>J</i>	<i>S</i> <sub>2</sub>	<i>R</i> <sub>2</sub>	<i>Q</i> <sub>2</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub>	<i>O</i> <sub>2</sub>
3	42 597,90	42 578,56	42 563,31		42 543,14
4		585,07	565,82	42 550,07	538,05
5	619,83	592,85	569,02	550,07	533,72
6		600,63	573,41	550,07	530,25
7	644,99	610,16	578,56	551,59	527,48
8		619,83	584,42	553,39	525,76
9	672,92	630,14	590,95	556,09	524,28
10	687,71	641,28	597,90	559,36	523,61
11	703,34	653,04	605,72	563,31	523,61
12	719,14	665,38	613,95	567,92	524,28
13		678,65	623,21	573,41	525,76
14		692,25	632,99		527,48
15		706,83	643,54		530,25
16			654,42		533,72

 $^3\Sigma - ^3\Pi_2$ .

<i>J</i>	<i>R</i> <sub>3</sub>	<i>Q</i> <sub>3</sub>	<i>P</i> <sub>3</sub>	<i>O</i> <sub>3</sub>	<i>N</i> <sub>3</sub>
2		42 536,30	42 524,28	42 516,51	42 512,53
3		541,16	525,76	514,03	506,27
4		546,99	527,48	511,77	500,09
5	42 580,75	553,39	529,49	510,09	494,31
6		559,36	532,28	508,68	488,91
7	602,54	566,54	532,32	508,01	484,43
8		574,41	539,05	508,01	479,92
9	625,52	582,31	543,14	508,01	476,40
10	637,92	590,95	548,08	508,68	473,17
11	650,94		553,39	510,09	470,52
12		610,16	559,36	512,53	468,50
13	678,65		565,82	515,46	468,50
14				518,24	

Die Linien innerhalb der Zweige zeigen Intensitätswechsel. Bei einem gegebenen geraden Wert der Rotations(end)quantenzahl  $J$  besitzen die Linien  $S_1, Q_1, R_2, P_2, Q_3, O_3$  die größere Intensität, während bei ungeraden  $J$ -Werten  $T_1, R_1, P_1, S_2, Q_2, O_2, R_3, P_3$  und  $N_3$  stärker sind. Dies beweist, daß die Rotationsterme des oberen  $D^3\Sigma$ -Zustandes bei ungeraden  $K$ -Werten die größere Wahrscheinlichkeit besitzen. Die entsprechenden Niveaus sind in der Fig. 1 demgemäß dick ausgezogen.

Tabelle 2.

IV. Pos.  $N_2, 0-2, {}^3\Sigma-{}^3\Pi_0$ .

$J$	$T_1$	$S_1$	$R_1$	$Q_1$	$P_1$
0		40 931,76	40 920,72		
1		934,96	922,53	40 922,53	
2	40 952,94	940,49	925,43	920,72	40 913,87
3	963,99	947,28	928,88	919,85	909,28
4	975,93	954,95	933,20	919,85	905,60
5	988,83	963,99	938,18	920,72	902,20
6	41 002,92	973,31	943,88	922,53	900,08
7	017,66	983,63	950,42	925,43	899,66
8		995,20	958,14	928,88	899,66
9	049,25	41 007,43	966,75	933,20	900,08
10		020,49	975,93	938,18	902,20
11	083,41	034,51	985,94	944,68	903,78
12		049,25	996,90	951,64	906,74
13			41 008,67	959,56	911,04
14		080,99	021,38	968,11	915,95
15			034,51	977,49	921,43
16			049,25	987,66	928,88

 ${}^3\Sigma-{}^3\Pi_1$ .

$J$	$S_2$	$R_2$	$Q_2$	$P_2$	$O_2$
2		40 895,93	40 884,96		
3	40 921,43	902,20	886,25	40 874,68	40 866,98
4		909,28	889,44	874,11	
5	943,88	917,00	893,37	874,11	858,38
6		925,43	898,17	874,68	
7	969,73	934,96	903,27	876,33	852,52
8		944,68	909,28	878,57	
9	998,03	955,50	915,95	881,35	849,71
10		966,75	923,60	884,96	
11	41 029,36	979,05	931,76	889,44	849,71
12		991,86	940,49	994,43	
13	063,56	41 005,51	950,42	900,08	852,52
14		019,53	960,40	906,74	
15			971,51	913,87	858,38
16					
17			995,20		

$$^3\Sigma - ^3\Pi_2.$$

$J$	$R_3$	$Q_3$	$P_3$	$O_3$	$N_3$
2	40 876,33	40 860,26	40 848,28	40 840,53	
3	884,96	865,47	849,71	838,05	40 830,07
4	894,43	871,15	851,45	835,98	824,35
5	904,77	877,29	853,88	834,28	818,67
6		884,17	856,81	833,24	813,99
7	926,60	891,57	860,26	833,24	809,66
8		899,66	864,27	833,24	
9	950,42	907,93	868,85	834,28	802,54
10		917,00	874,11	834,94	
11	977,49	926,60	879,81	836,68	
12		937,14	886,25	839,70	
13	41 006,17	948,15	893,37	842,77	
14		959,56		846,71	

Tabelle 3.

$K$	$\Delta_2 F'(K)$	$K$	$\Delta_2 F'(K)$	$K$	$\Delta_2 F'(K)$
1	11,88 $\text{cm}^{-1}$	6	50,77 $\text{cm}^{-1}$	11	90,04 $\text{cm}^{-1}$
2	19,73	7	58,63	12	97,51
3	27,42	8	66,57	13	105,39
4	35,17	9	74,14	14	113,03
5	43,12	10	82,12	15	120,53

Die Beteiligung der Zweiglinien an den  $A$ -Typ-Dublett-komponenten des  $B^3\Pi$ -Terms zeigt die Symmetrie des  $D^3\Sigma$ -Zustandes gleich mit der des  $A^3\Sigma$ -Terms von  $N_2$ . Die Natur der Intensitätswechsel zusammen mit der Tatsache, daß der  $A^3\Sigma$ -Zustand unter Ausstrahlung der Vegard-Kaplanschen Interkombinationsbanden  $A^3\Sigma - X^1\Sigma$  übergehen kann<sup>1)</sup>, beweist wiederum, daß  $A^3\Sigma$  ein  $^3\Sigma_u$ -Term sein muß; in dieser Weise gelangen wir zu der Feststellung, daß beide Triplet- $\Sigma$ -Terme die Symmetrie  $^3\Sigma_u^+$  haben müssen.

Die Werte der Rotationskonstanten am  $D^3\Sigma_u^+$  ( $v=0$ )-Zustand berechnen sich in der üblichen Weise auf Grund der Tabelle 3 zu  $B_0 = 1,961 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. O. R. Wulf u. E. H. Melvin, Phys. Rev. **55**, 687, 1939.



(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

## Experimentelle Untersuchungen zur Prüfung der wellenmechanischen Theorie der Feldelektronenemission<sup>1)</sup>.

Von **R. Haefel** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1940.)

I. Bei der Untersuchung der Feldelektronenemission an Spitzen bestand bisher die Schwierigkeit, daß die wahre Gestalt der Spitzen und damit die Feldstärke nicht bekannt war. Durch Aufnahmen mit dem elektronenoptischen Übermikroskop ist es möglich, die Form der Spitzen zu ermitteln und die Feldstärke zu berechnen. Untersucht wurden Wolframspitzen mit Krümmungsradien von  $16\text{ m}\mu$  bis  $1,3\text{ }\mu$ . Die für das Einsetzen der Feldelektronenemission erforderliche Feldstärke beträgt etwa  $3 \cdot 10^7\text{ Volt cm}^{-1}$ , während die meisten früheren Untersuchungen um eine Größenordnung kleinere Werte lieferten. — Die unter Berücksichtigung der Bildkraft gewonnene wellenmechanische Theorie der Feldemission wird an reinen Wolframoberflächen experimentell bestätigt. — Beim Glühen der Spitzen ergibt sich eine Zunahme, beim Ionenaufprall dagegen eine Abnahme des Krümmungsradius der Spitzen. Die dabei auftretende verminderte bzw. erhöhte Feldemission entspricht in beiden Fällen dem veränderten Wert der Feldstärke, so daß auch diese Erscheinungen durch die wellenmechanische Theorie quantitativ erklärt werden. — II. Nach der wellenmechanischen Theorie erwartet man eine Abhängigkeit der Stromdichte von der  $3/2$ -ten Potenz der Austrittsarbeit. Andererseits fand E. W. Müller für an Wolfram adsorbierte Substanzen (z. B. Ba) eine bedeutend stärkere Abhängigkeit, und zwar von der dritten Potenz der Austrittsarbeit. Die Beobachtung des Aufdampfvorganges von Barium auf Wolfram mit Hilfe feldelektronenmikroskopischer Abbildung zeigt, daß die gefundene Abweichung vom  $\varphi^{3/2}$ -Gesetz durch eine Feldstärkeerhöhung infolge Kristallitbildung vorgetäuscht werden kann. Durch Versuche an kristallitfreien, elektronenmikroskopisch kontrollierten Schichten aus Barium, Kalium und Caesium wird die Gültigkeit der wellenmechanischen Feldemissionstheorie mit Berücksichtigung der Bildkraft auch für bedeckte Metalloberflächen nachgewiesen.

Der die Elektronen im Metall zurückhaltende Potentialwall wird durch ein elektrisches Feld von der Größenordnung  $10^7\text{ Volt cm}^{-1}$  so verformt, daß eine Elektronenemission einsetzt. Dieser Vorgang der Feldelektronenemission wird in der wellenmechanischen Theorie von Fowler und Nordheim<sup>2)</sup> als Tunneleffekt aufgefaßt. Unter der Voraussetzung eines

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilungen: Naturwissensch. **26**, 497, 1938 und **27**, 32, 1939; Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 4, 1939. — <sup>2)</sup> R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173, 1928; L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 177, 1929.

dreieckigen Potentialverlaufes am Rande des Metalls wird für die Stromdichte in  $\text{Amp. cm}^{-2}$

$$i = 6,2 \cdot 10^{-6} \frac{\mu^{1/2}}{(\mu + \varphi) \varphi^{1/2}} F^2 e^{-\frac{6,85 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{F}} \quad (1)$$

erhalten, wobei  $F$  die Feldstärke in  $\text{Volt cm}^{-1}$ ,  $\varphi$  die Austrittsarbeit und  $\mu$  die Grenzenergie der Fermi-Verteilung in e-Volt bedeuten. Berücksichtigt man noch die Abrundung der Potentialschwelle durch die Bildkraft<sup>1)</sup>, so ergibt sich nach Sommerfeld und Bethe<sup>2)</sup> eine ähnliche Beziehung

$$i = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{\varphi} F^2 e^{-\frac{6,85 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{F}} \cdot v\left(\frac{3,62 \cdot 10^{-4} \sqrt{F}}{\varphi}\right). \quad (2)$$

Die Zahlenwerte der Bildkraftkorrektur  $v(F, \varphi)$  sind von Nordheim<sup>3)</sup> tabellarisch angegeben. Der Einfluß einer die Austrittsarbeit herabsetzenden Oberflächenschicht ist theoretisch von Stern, Gossling und Fowler<sup>4)</sup> behandelt worden. Unter der Annahme eines linearen Potentialabfalls  $\varphi_0 - \varphi$  über der Schichtdicke  $a$  wird

$$i = 6,2 \cdot 10^{-6} \frac{\mu^{1/2}}{(\mu + \varphi_0) \varphi_0^{1/2}} \frac{\varphi_0}{\varphi} e^{-\frac{6,85 \cdot 10^7 \cdot a}{\sqrt{\varphi_0 + \varphi}} \frac{\varphi_0 + \varphi + \sqrt{\varphi_0 \varphi}}{F}} F^2 e^{-\frac{6,85 \cdot 10^7 \cdot \varphi^{3/2}}{F}} \quad (3)$$

gefunden. Dabei bedeuten  $\varphi_0$  die Austrittsarbeit des Grundmaterials und  $\varphi$  die durch Adsorption der elektropositiven Schicht erzielte Austrittsarbeit.

Der nach (1), (2) und (3) z. B. für Wolfram und Barium<sup>5)</sup> zu erwartende Zusammenhang zwischen Stromdichte und Feldstärke ist in Fig. 1 in den Koordinaten  $\lg i/F^2$ <sup>6)</sup> und  $1/F$  dargestellt. Es ergeben sich für die Stromfeldstärkekennlinien nach allen drei Gleichungen Geraden<sup>7)</sup> der Form

$$\lg \frac{i}{F^2} = \lg A - \frac{B}{F}, \quad (4)$$

welche sich bei gegebenem  $\varphi$  im wesentlichen nur durch die Ordinatenabschnitte  $\lg A$  unterscheiden. Zur Prüfung der Theorie ist die Bestimmung der Konstanten  $\lg A$  und  $B$  aus Stromdichte-Feldstärkemessungen erforderlich.

<sup>1)</sup> W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923. — <sup>2)</sup> A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/2, S. 441. — <sup>3)</sup> L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 626, 1928. — <sup>4)</sup> T. E. Stern, B. S. Gossling und R. H. Fowler, ebenda **124**, 699, 1929. — <sup>5)</sup> W:  $\varphi = 4,50$  e-Volt,  $\mu = 5,71$  e-Volt; Ba:  $\varphi = 2,50$  e-Volt,  $\mu = 2,33$  e-Volt. Für  $a$  ist der Ionenradius des Ba  $= 1,43 \cdot 10^{-8}$  cm eingesetzt. — <sup>6)</sup> Im folgenden ist immer mit Briggschen Logarithmen gerechnet. — <sup>7)</sup> Die nach Gleichung (2) berechnete Kennlinie ist schwach gekrümmt. Sie läßt sich jedoch in dem Feldstärkebereich, in welchem die später mitgeteilten Messungen liegen, sehr genau durch eine Gerade ersetzen.

Bei der Untersuchung der Feldelektronenemission bestand bisher die Schwierigkeit, daß die wahre Gestalt der Kathodenspitzen und damit die Feldstärke sowie die emittierende Fläche nicht bekannt waren. Während die wellenmechanische Theorie für das Einsetzen der Emission eine Feldstärke von etwa  $3 \cdot 10^7$  Volt cm<sup>-1</sup> fordert, lieferten die meisten früheren Arbeiten<sup>1) 2) 3)</sup> um eine Größenordnung kleinere Werte (Fig. 1). Diese Diskrepanz ist nach Schottky<sup>4)</sup> dadurch zu verstehen, daß submikroskopische Unregelmäßigkeiten auf der Kathodenoberfläche eine Erhöhung

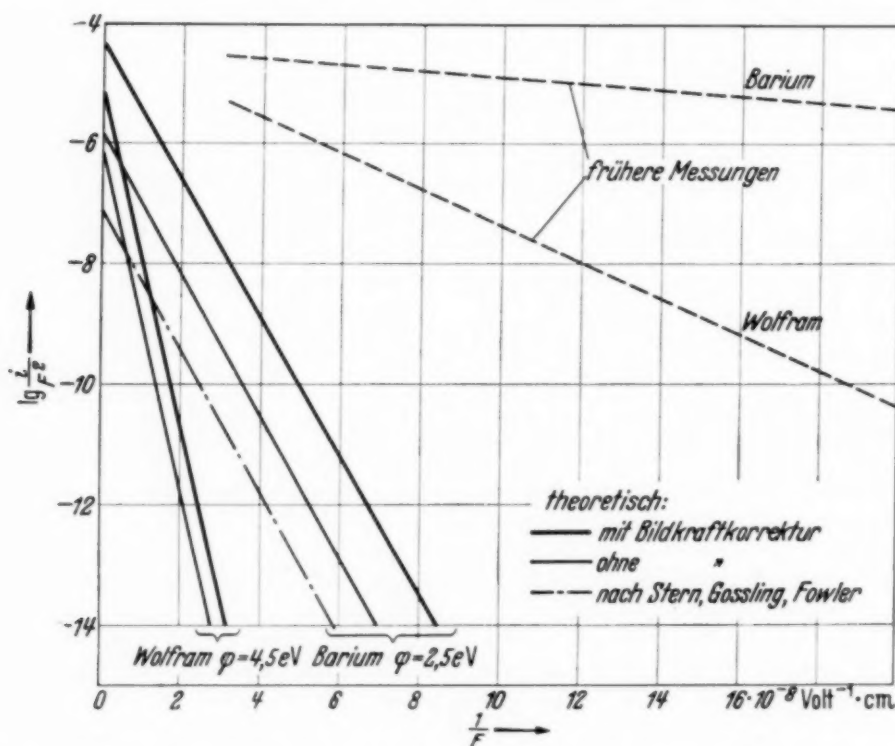


Fig. 1. Theoretische Strom-Feldstärke-Kennlinien für Wolfram und Barium und frühere Messungen.

der aus der geometrischen Form der Anordnung berechneten makroskopischen Feldstärke  $F_m$  bewirken. Schottky setzt für die wahre Feldstärke

$$F = \beta \cdot F_m \quad (5)$$

und zeigt durch eine Abschätzung, daß der Grobfeinfaktor  $\beta$  von der Größenordnung 10 sein kann. Gelegentlich sind auch kleinere Werte für  $\beta$  erhalten worden. Stern, Gossling und Fowler<sup>5)</sup> finden für Wolfram Feldstärken von etwa  $1 \cdot 10^7$  Volt cm<sup>-1</sup> und berechnen nach (1) und (5) einen Grobfein-

<sup>1)</sup> R. A. Millikan u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **33**, 598, 1929. —

<sup>2)</sup> C. F. Eyring, S. S. Mackeown u. R. A. Millikan, ebenda **31**, 900, 1928. —

<sup>3)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **102**, 734, 1936. — <sup>4)</sup> W. Schottky, ebenda **14**, 63, 1923. —

<sup>5)</sup> T. E. Stern, B. S. Gossling u. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 699, 1929.

faktor  $\beta = 3$ . Von E. W. Müller<sup>1)</sup> wird auf Grund einer Schätzung des Krümmungsradius einer Wolframspitze mit Hilfe lichtmikroskopischer Abbildung eine Feldstärke von  $3,5 \cdot 10^7$  Volt cm<sup>-1</sup> angegeben.

Erst die Anwendung des elektronenoptischen Übermikroskops, welches Vergrößerungen bis zu  $5 \cdot 10^4$  bei einem Auflösungsvermögen von  $5 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2)</sup> auszuführen gestattet, gibt die Möglichkeit, die Form der Spitzen bis zu Abmessungen von  $10^{-6}$  cm herunter sicherzustellen, die wahre Feldstärke zu ermitteln und somit die wellenmechanische Theorie einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Dies ist die Aufgabe des ersten Teiles der vorliegenden Arbeit.

Nach der wellenmechanischen Behandlung der Feldelektronenemission ist die Neigung  $B$  der Strom-Feldstärkekeimlinien proportional  $\varphi^{3/2}$ . Andererseits fand E. W. Müller<sup>3)</sup> für eine Reihe von an Wolfram adsorbierten Substanzen (Ba, Mg, Th, O<sub>2</sub> und Cs auf WO<sub>3</sub>) eine bedeutend stärkere Abhängigkeit der Größe  $B$  von der Austrittsarbeit

$$B = - \frac{\partial \lg \frac{i}{F^2}}{\partial \frac{1}{F}} = \text{const} \cdot \varphi^3 \quad (6)$$

(vgl. Fig. 1). In einer früheren Mitteilung<sup>4)</sup> wurde durch Beobachtung des Aufdampfvorganges mit Hilfe der von Müller<sup>5)</sup> angegebenen feld-elektronenmikroskopischen Abbildung nachgewiesen, daß an Wolfram adsorbierte Bariumschichten meistens aus einzelnen Kristalliten bestehen, an denen die Feldstärke gegenüber der an der Wolframunterlage herrschenden vergrößert ist. Durch diese Feldstärkeerhöhung kann eine stärkere Abhängigkeit der Emission von der Austrittsarbeit vorgetäuscht werden. Verwendet man hingegen Substanzen wie z. B. Caesium und Kalium, welche kristallitfreie Schichten bilden, so kann die Anwendbarkeit der wellenmechanischen Theorie auch auf bedeckte Metalloberflächen geprüft werden. Dies ist der Gegenstand des zweiten Teiles dieser Untersuchung.

### *I. Die Feldelektronenemission in ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke.*

*1. Versuchsanordnung.* Das Entladungsrohr ist in Fig. 2 dargestellt. Die Kathodenspitze steht in einigen mm Entfernung einer ebenen Anode

<sup>1)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **108**, 668, 1938. — <sup>2)</sup> B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. a. d. Siemenswerken **17**, 99, 1938; ZS. f. techn. Phys. **20**, 225, 1939. — <sup>3)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **102**, 734, 1936. — <sup>4)</sup> R. Haefer, Naturwissensch. **27**, 32, 1939. — <sup>5)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **106**, 541, 1937.



aus Tantalblech von 35 mm Durchmesser gegenüber. Die Kathode besteht nach Müller<sup>1)</sup> aus zwei 0,2 mm starken und etwa 45 mm langen Wolframdrähten, von denen der eine die Spitze trägt und der andere jenen etwa 1 mm oberhalb der Spitze berührt, so daß die Kathode durch Stromdurchgang erhitzt werden kann.

Zur Erzielung reproduzierbarer Messungen ist ein Vakuum von mindestens  $10^{-8}$  Torr erforderlich, da sich bereits bei einem Druck von  $10^{-7}$  Torr, wie man an der Veränderung des Emissionsbildes im Feldelektronenmikroskop<sup>2)</sup> erkennt, nach dem Entgasen der Spitze in wenigen Minuten

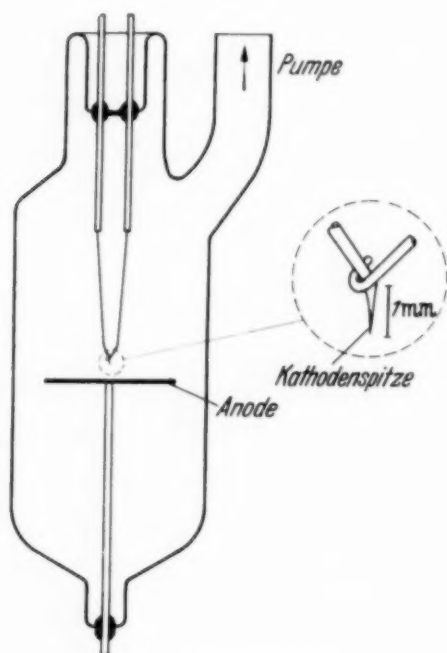


Fig. 2. Entladungsrohr.

eine die Austrittsarbeit und damit die zur Emission benötigte Spannung wesentlich heraufsetzende Bedeckung von Sauerstoffmolekülen bildet. Die Herstellung des Vakuums erfolgte nach Mühlenpfordt<sup>3)</sup> durch eine einstufige, lichtbogeengeheizte Quecksilberdiffusionspumpe hoher Saugleistung, an die das Entladungsrohr über eine Kühlfalle ohne Hähne und Kittstellen angesetzt war. Das Vorvakuum dieser Pumpe wurde durch eine dreistufige Hg-Diffusionspumpe und deren Vorvakuum durch eine rotierende Ölpumpe erzeugt. Nach mehrstündigem Ausheizen des Rohrs, der Kühlfalle und der beide verbindenden Glasleitung bei  $500^{\circ}\text{C}$  und Erhitzen der

Metallteile bis nahe an ihren Schmelzpunkt gelang es, den mit einem Ionisationsmanometer gemessenen Druck unter  $10^{-8}$  Torr zu halten. Während der Messung befanden sich die Rohre an der Pumpe. Die Anodenspannungen bis zu 20 kV wurden einer Gleichspannungsanlage entnommen. Die Spannungsmessung erfolgte durch ein Galvanometer mit einem vorgeschalteten, unter Öl befindlichen Widerstand von  $10^8$  Ohm. Die Temperaturmessungen wurden mit einem Siemens-Mikropyrometer ausgeführt. Nach der Messung der Strom- und Spannungswerte über drei bis vier Größenordnungen des Stromes sowie des Abstandes zwischen Kathode und Anode wurden die Spitzen aus dem Rohr herausgenommen, auf einem

<sup>1)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **106**, 132, 1937. — <sup>2)</sup> E. W. Müller, ebenda **106**, 541, 1937. — <sup>3)</sup> J. Mühlenpfordt, ebenda **108**, 701, 1938.

Objektträger befestigt und im Siemens-Übermikroskop nach Ruska und v. Borries<sup>1)</sup> zur Abbildung gebracht.

2. *Beobachtungen.* Die durch Ätzen in geschmolzenem Natriumnitrit hergestellten Spitzen liefern im ungeglühten Zustand schon bei Spannungen von einigen 100 Volt einen meßbaren Strom. Die Emission dieser Spitzen

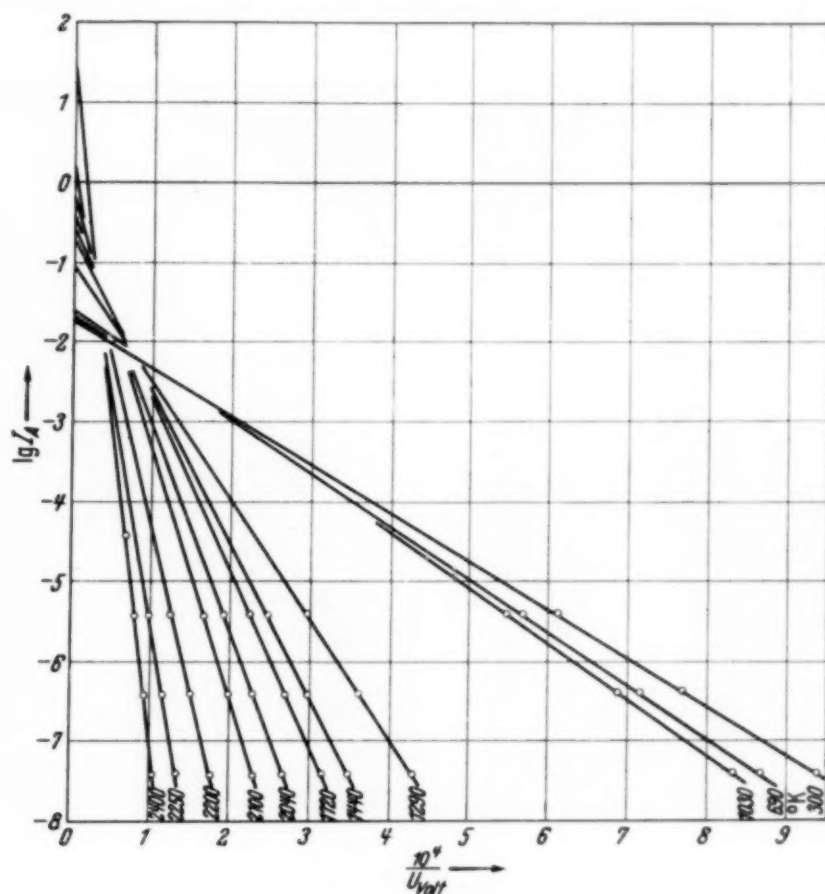


Fig. 3. Abnahme der Emission beim Glühen der Spitze Nr. 10 (Fig. 5).

ist jedoch zeitlich nicht konstant. Ferner ist eine Stromentnahme von mehr als  $10^{-6}$  Amp. wegen des dann vermutlich als Folge von Verunreinigungen der Kathodenoberfläche auftretenden Durchbruchs<sup>2)</sup> kaum möglich. Zur Erzeugung reiner Wolframoberflächen ist ein Erhitzen auf mindestens 2200° K nötig, da erst bei dieser Temperatur der adsorbierte Sauerstoff, welcher von allen Verunreinigungen am beständigsten ist, restlos verdampft<sup>3)</sup>. Die Spitzen wurden daher vor der Messung 30 Minuten lang bei 2400° K geglüht. Die dann erhaltenen Ströme bis zu  $10^{-2}$  Amp. herauf zeigen Schwankungen von weniger als 1%.

<sup>1)</sup> B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. a. d. Siemenswerken **17**, 99, 1938; ZS. f. techn. Phys. **20**, 225, 1939. — <sup>2)</sup> R. C. Mason, Phys. Rev. **52**, 126, 1937. — <sup>3)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **106**, 132, 1937.

Nach dem Glühen der Spitzen beobachtet man, daß die zur Emission erforderliche Spannung zugenommen hat. In Fig. 3 sind die Strom-Spannungskennlinien einer Spitze wiedergegeben, die jeweils nach einem eine Minute langen Glühen bei Temperaturen zwischen 300 und 2400° K gemessen wurden. Im ungeglühten Zustand begann die Spitze bei einer etwa 10mal kleineren Spannung zu emittieren als nach dem Erhitzen. Die

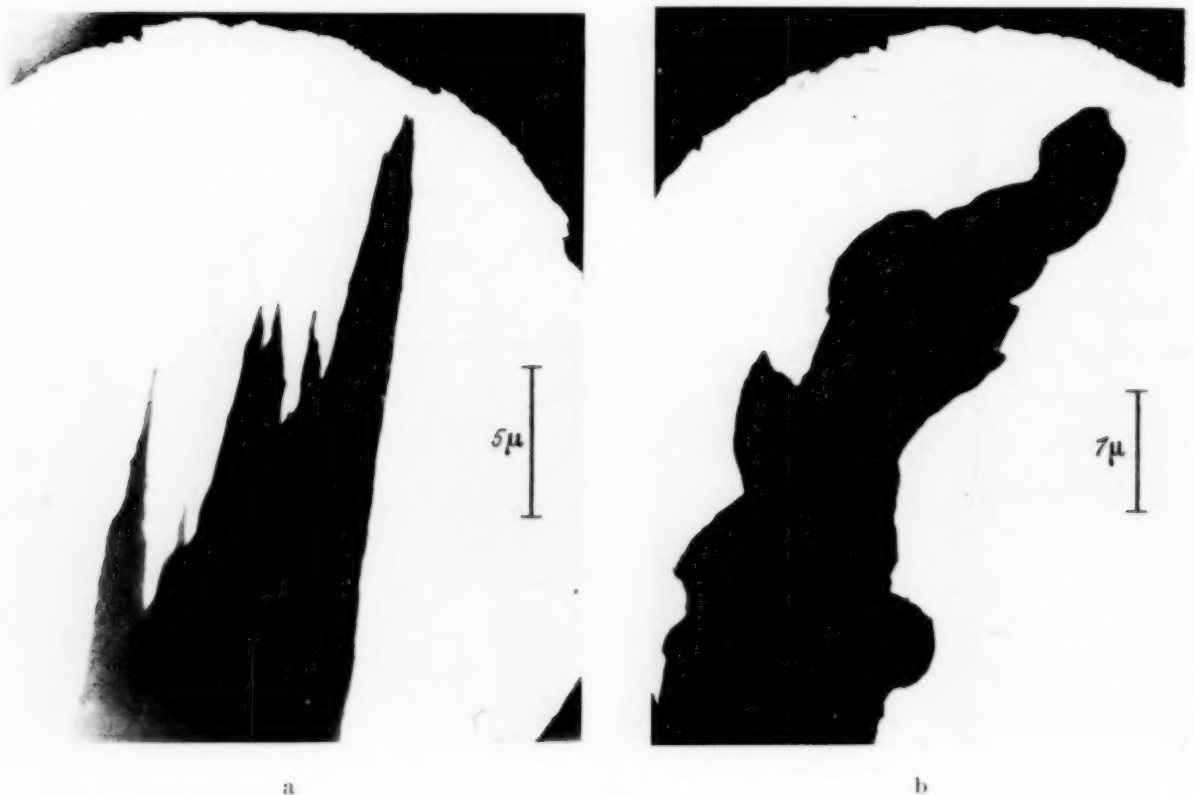


Fig. 4. Unglühte Wolframspitzen. Die Spitze Fig. 4b lieferte bei  $U = 500$  Volt einen Strom  $J = 3 \cdot 10^{-8}$  Amp. Vergrößerungen: a) 2950fach, b) 11600fach.

übermikroskopischen Aufnahmen Fig. 4 und 5 lassen erkennen, daß die Verminderung der Emission beim Glühen auf eine Zunahme des Krümmungsradius zurückzuführen ist. Die ungeglühten Spitzen zeigen stark ausgeprägte Unregelmäßigkeiten mit Krümmungsradien bis zu  $10^{-6}$  cm herunter, während die geglühten Spitzen geglättet sind und um eine Zehnerpotenz größere Krümmungsradien besitzen. Ein wesentliches Anwachsen der benötigten Spannung erfolgt erst oberhalb etwa 1100° K (vgl. Fig. 3). Bei dieser Temperatur setzt nach Müller<sup>1)</sup> gerade die Oberflächenwanderung von Wolfram über das eigene Gitter ein. Die Glättung der Spitzen ist nach Müller dadurch zu verstehen, daß sich die Wolframatome der auf der

<sup>1)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **108**, 668, 1938.

Spitzenoberfläche befindlichen Kristallite unter der Einwirkung der Oberflächenspannung in das Gitter der Unterlage einordnen.

Die Spitze Fig. 5 besitzt trotz des Glühens bei  $2400^{\circ}\text{K}$  noch Unregelmäßigkeiten der Größenordnung  $10^{-6}\text{cm}$ . Ein wesentlich höheres Erhitzen zur Beseitigung dieser noch vorhandenen Unregelmäßigkeiten ist jedoch durch die bisherige Art der Heizung kaum möglich, da die eigentliche Spitze

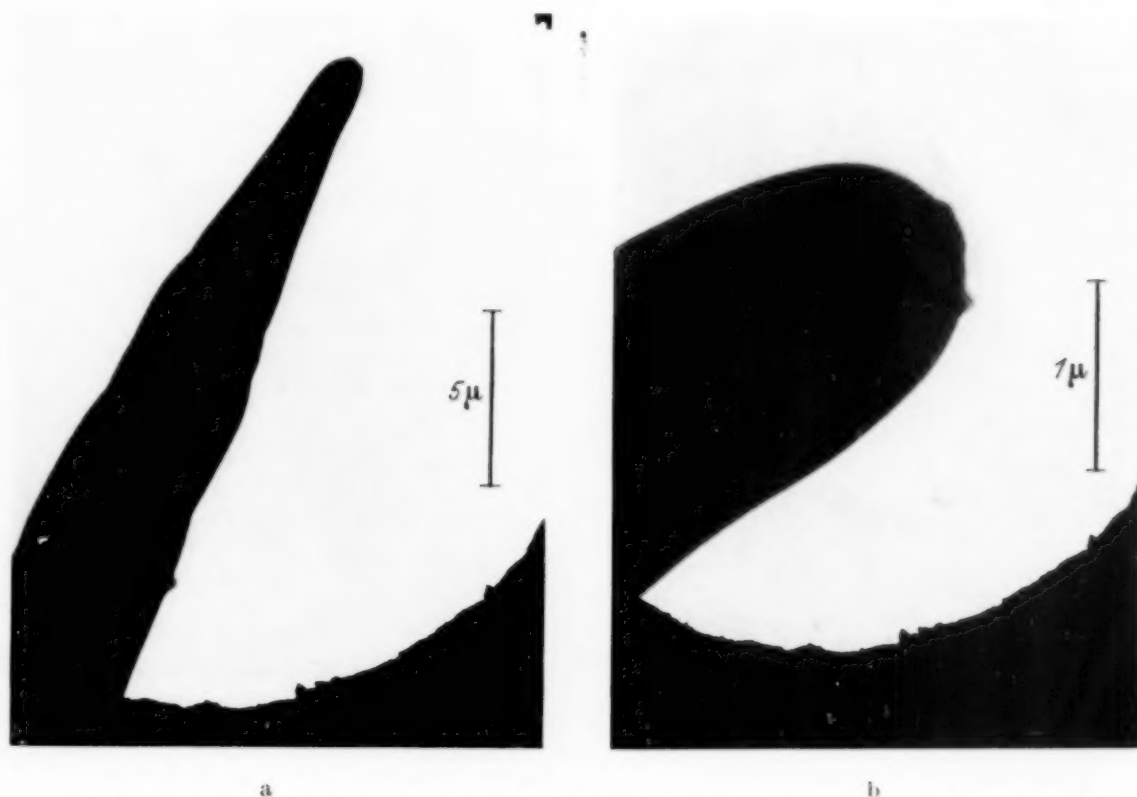


Fig. 5. Wolframspitze Nr. 10, 30 Minuten bei  $2400^{\circ}\text{K}$  gegläht (vgl. Fig. 3). In der Nähe des Scheitels der Spitze befinden sich zwei Erhebungen.  $U = 9,7\text{ kV}$  für  $J = 3,7 \cdot 10^{-8}\text{ Amp.}$   
Vergrößerungen: a) 3340fach, b) 18800fach.

nur durch Wärmeleitung geheizt wird und für die etwa  $800^{\circ}\text{K}$  heißeren Zuleitungsdrähte die Gefahr des Durchschmelzens besteht. Deshalb wurde versucht, die Joulesche Wärme des die Spitze durchfließenden Emissionsstromes zur Erhitzung auszunutzen. Um abzuschätzen, welcher Strom und welcher Krümmungsradius für eine Erwärmung bis zur Schmelztemperatur des Wolframs ( $3655^{\circ}\text{K}$ ) erforderlich sind, idealisieren wir die Spitze zu einem zylindrischen Draht vom Radius  $r$ . Die pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche erzeugte Leistung  $\frac{qJ^2}{2\pi^2 r^3}$  ist im stationären Zustand gleich der Gesamtausstrahlung<sup>1)</sup> des Wolframs, welche bei dieser Temperatur  $400\text{ Watt cm}^{-2}$ <sup>2)</sup> beträgt.

<sup>1)</sup> Von Wärmeleitungsverlusten abgesehen. — <sup>2)</sup> H. H. Jones und J. Langmuir, Gen. Electric Rev. **30**, 312, 1927.



Daraus folgt, daß zum Schmelzen z. B. mit dem noch bequem zu erzielenden Strom  $J = 0,3 \text{ mA}$  ein Drahtradius  $r = 100 \text{ m}\mu$  ( $\rho = 12 \times 10^{-5} \text{ Ohm cm}$ ) benötigt wird. Die Herstellung von reinen Wolframspitzen mit Krümmungsradien unter  $100 \text{ m}\mu$  ist durch Ätzen nicht mehr möglich, wohl aber durch Kathodenzerstäubung.

Betreibt man die autoelektronische Entladung in einer Edelgasatmosphäre, z. B. Argon vom Druck  $10^{-5} \text{ Torr}$  bei einem Strom von etwa  $10^{-5} \text{ Amp.}$ .

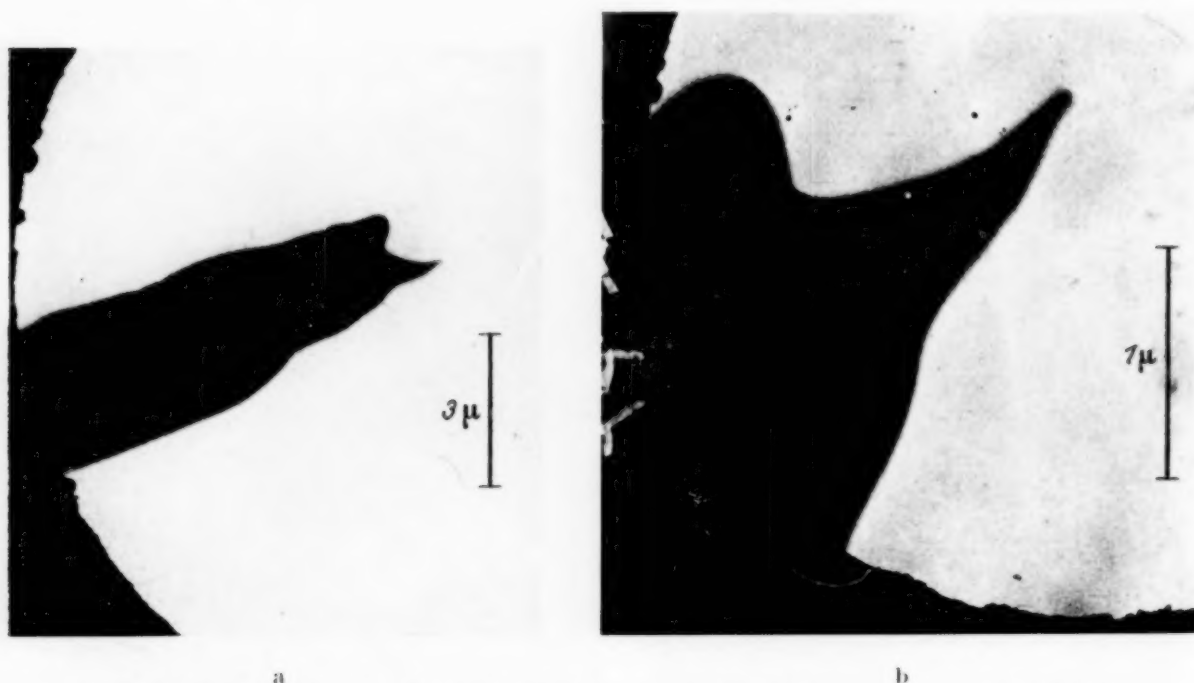


Fig. 6. Wolframspitze Nr. 24 nach einem Ionenaufprall. Krümmungsradius  $r = 16 \text{ m}\mu$ . Anodenabstand  $d = 0,2 \text{ cm}$ .  $J = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ Amp.}$  bei  $U = 420 \text{ Volt}$ ,  $F = 4,0 \cdot 10^7 \text{ Volt cm}^{-1}$ . Vergrößerungen: a) 4800fach, b) 23300fach

so beobachtet man nach Müller<sup>1)</sup> ein Anwachsen der Emission. Wie die übermikroskopische Aufnahme einer derart eine Stunde lang behandelten Spitze Fig. 6 zeigt, ist durch Kathodenzerstäubung aus der ursprünglichen Spitze vom Krümmungsradius<sup>2)</sup>  $r = 200 \text{ m}\mu$  eine sehr feine Spitze vom Krümmungsradius  $r = 16 \text{ m}\mu$  herausgearbeitet worden, die bereits bei 400 Volt einen Strom von  $10^{-8} \text{ Amp.}$  liefert. Bei der Entstehung dieser Spitze spielt möglicherweise eine in den verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedliche Abtragungsgeschwindigkeit eine Rolle. Unter der Einwirkung eines stärkeren Ionenaufpralls bei höheren Strömen als  $10^{-5} \text{ Amp.}$  können, wie die Aufnahme Fig. 7 erkennen läßt, größere Teile aus der Spitze herausgerissen werden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **106**, 132, 1937. — <sup>2)</sup> Berechnet aus der Strom-Spannungskennlinie der unbehandelten Spitze. — <sup>3)</sup> Gleichzeitig sind auf dieser Kathode mehrere feine Spitzen mit Krümmungsradien von etwa

Entnimmt man einer durch Ionenaufprall hergestellten Spitze (Fig. 6) einen Strom von  $10^{-3}$  Amp., so sollte nach unserer obigen Überlegung ein Schmelzen der Spitze erfolgen. Der Versuch entsprach den Erwartungen. Es bildet sich, wie die Aufnahme Fig. 8 ergab, eine Schmelzperle, die bei 10<sup>4</sup>facher Vergrößerung keine Unebenheiten mehr erkennen läßt. Diese müssen daher kleiner als  $10^{-6}$  cm sein. Wahrscheinlich sind sie aber, da es sich um einen Schmelzprozeß handelt, von atomarer Größenordnung.

3. *Meßergebnisse.* Zu einer einwandfreien Bestimmung der Feldstärke eignen sich nur die durch Schmelzen geglättete Spitze Fig. 8 und die durch Ionenaufprall erzeugte Spitze Fig. 6. Idealisiert man ihre Form zu einem Rotationshyperboloid, so kann die Feldstärke aus dem Krümmungsradius  $r$ , dem Anodenabstand  $d$  und der angelegten Spannung  $U$  berechnet werden. Sie beträgt am Scheitel des Hyperboloids <sup>1)</sup>, falls  $r \ll 2d$  ist,

$$F = \frac{2U}{r \ln \frac{4d}{r}} \quad (7)$$

Durch Ausmessen der übermikroskopischen Aufnahmen findet man für den Krümmungsradius der Spitze Fig. 8  $r = 1300 \text{ m}\mu$  mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm 10\%$  und für den Krümmungsradius der Spitze Fig. 6  $r = 16 \text{ m}\mu$  mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm 15\%$ . Da die Spannung auf  $\pm 1\%$  bekannt ist, wird die Feldstärke mit einer Ungenauigkeit etwa gleich der des Krümmungsradius erhalten.

30 m $\mu$  entstanden. Die Emission erfolgte vermutlich nur an der am weitesten vorragenden dieser Spitzen, für welche man unter Annahme der Gültigkeit von Gleichung (2) den Grobfeinfaktor  $\beta = 4,1$  ermittelt. Der Berechnung der makroskopischen Feldstärke [Gleichung (7)] wurde dabei der Krümmungsradius  $r = 2,5 \mu$  zugrunde gelegt, welchen die Spitze unter Außerachtlassung der auf ihrer Oberfläche befindlichen Unregelmäßigkeiten besitzt.

<sup>1)</sup> F. Ollendorf, Potentialfelder der Elektrotechnik, S. 320, 1932.



Fig. 7. Wolframspitze Nr. 33 durch Ionenaufprall zerstört.  $U = 10,2 \text{ kV}$  für  $J = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ Amp.}$  Grobfeinfaktor  $\beta = 4,1$ . Vergrößerung 6000 fach.

Die zur Berechnung der Stromdichte erforderliche Größe der emittierenden Fläche ergibt sich aus feldelektronenmikroskopischen Beobachtungen der Emissionsverteilung über die Kathodenoberfläche. In dem Emissionsbild Fig. 12a, das mit dem in Teil II beschriebenen Entladungsröhr Fig. 10 erhalten wurde, sind sämtliche auf einer Einkristallhalbkugel vorhandenen  $(1, 0, 0)$ -,  $(1, 1, 0)$ - und  $(2, 1, 1)$ -Flächen als Bezirke verminderter Emission<sup>1)</sup> zu erkennen. Daraus folgt, daß die gesamte emit-

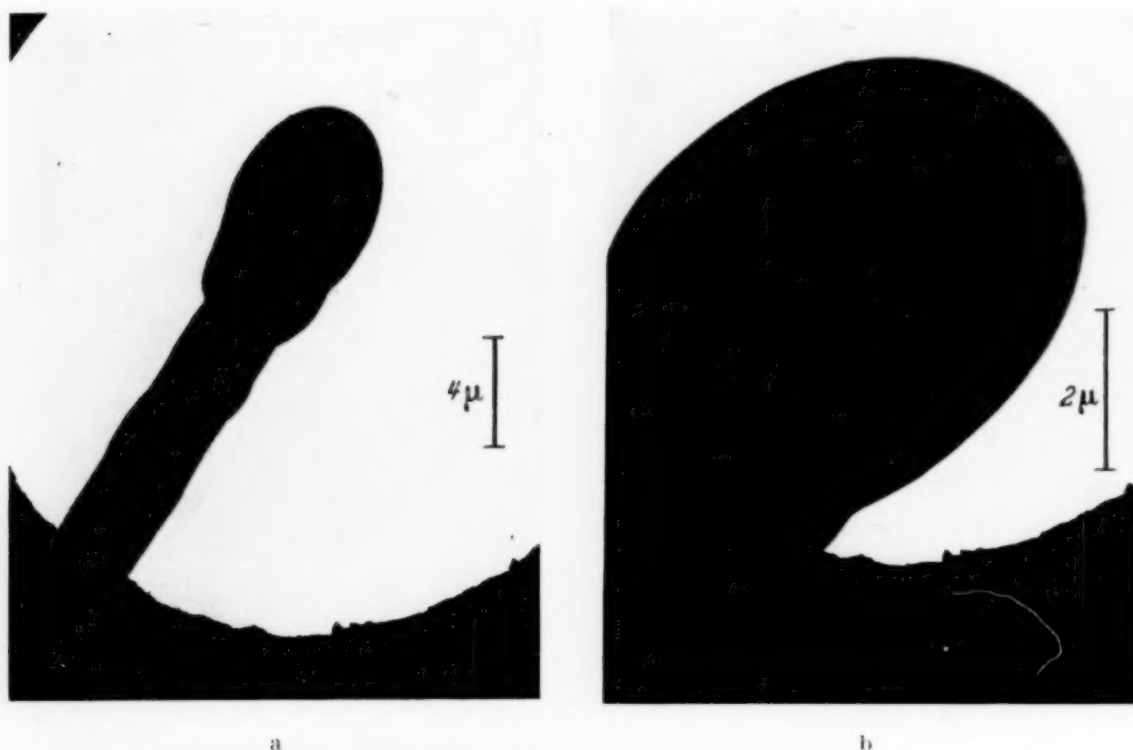


Fig. 8. Wolframspitze Nr. 12, durch Schmelzen geglättet. Krümmungsradius  $r = 1,3 \mu$ , Anodenabstand  $d = 0,25 \text{ cm}$ ,  $J = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ Amp.}$  bei  $U = 15,2 \text{ kV}$ .  $P = 2,6 \cdot 10^7 \text{ Volt cm}^{-1}$ . Vergrößerungen: a) 2730fach, b) 7750fach.

tierende Fläche angenähert gleich derjenigen einer Halbkugel vom Krümmungsradius der Spitze ist. Unter Zugrundelegung dieser Fläche wird der Mittelwert der Stromdichte erhalten, da diese, wie das Emissionsbild zeigt, mit wachsender Entfernung vom Scheitel der Spitze abnimmt. Strenggenommen müßte ebenso wie die Feldstärke auch die Stromdichte am Scheitel ermittelt werden. Einer auf Grund der Bildhelligkeit durchgeführten Schätzung zufolge dürfte die maximale Stromdichte um etwa den Faktor  $1,5 \pm 20\%$  größer sein als die mittlere. Als wirksame emittierende Fläche wurde daher der 1,5te Teil<sup>2)</sup> der Halbkugeloberfläche in

<sup>1)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **106**, 541, 1937; Naturwissensch. **27**, 820, 1939. — <sup>2)</sup> Dies ist die Fläche einer Kugelkalotte vom Öffnungswinkel  $70^\circ$ .

Rechnung gesetzt. Da die Meßgenauigkeit des Krümmungsradius etwa  $\pm 10\%$  beträgt, wird die emittierende Fläche mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm 40\%$  erhalten.

Da die Feldstärke  $F$  und die emittierende Fläche  $f$  bis auf von 1 wenig verschiedene Faktoren bekannt sind, ist zu prüfen, welchen Einfluß diese Faktoren auf die Bestimmung der Konstanten  $\lg A$  und  $B$  haben. Zu diesem Zweck führen wir in die Emissionsgleichung (4) an Stelle der

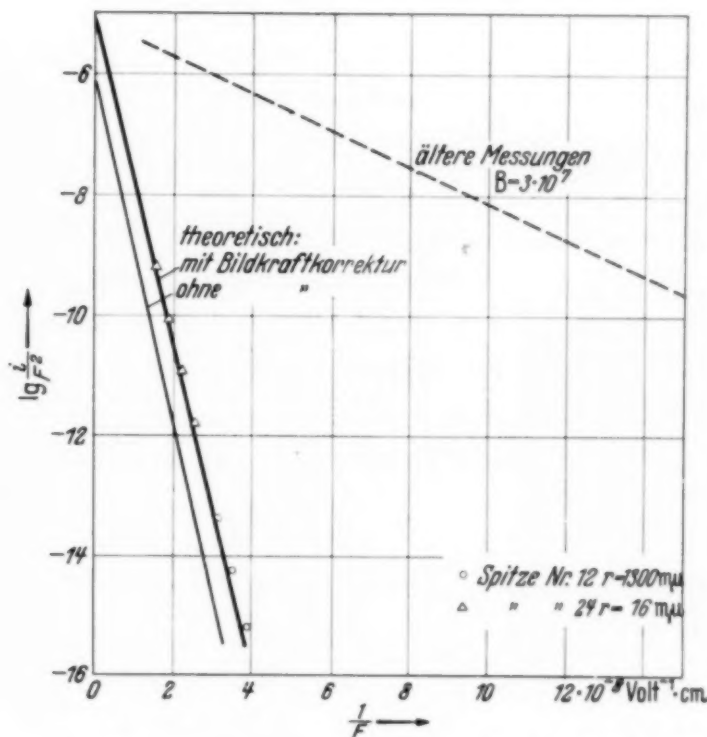


Fig. 9. Strom-Feldstärke-Kennlinien des reinen Wolframs.

wahren Werte  $F$  und  $f$  die gemessenen Größen  $F'$  und  $f'$  ein. Setzt man  $F = (1 \pm \gamma) F'$  und  $f = (1 \pm \alpha) f'$ , so ergibt sich

$$\lg \frac{i}{F'^2} = \lg [A (1 \pm \alpha) (1 \pm \gamma)^2] - \frac{B}{(1 \pm \gamma) F'}$$

Daraus folgt, wenn man mit  $B'$ ,  $\lg A'$  die gemessenen und mit  $B$ ,  $\lg A$  die wahren Konstanten bezeichnet,

$$B = (1 \pm \gamma) B',$$

$$\lg A = \lg A' - \lg (1 \pm \alpha) - 2 \lg (1 \pm \gamma).$$

Mit den bereits angegebenen Werten  $\gamma = 0,1$  und  $\alpha = 0,4$  erhalten wir für die Fehlergrenze der  $B$ -Konstanten  $\pm 10\%$  und für die des  $\lg A$ -Wertes  $\pm 0,3$ .



Für die theoretischen Konstanten ergibt sich unter Zugrundelegung der bekannten Werte des Wolframs  $\varphi = 4,50$  e-Volt und  $\mu = 5,71$  e-Volt<sup>1)</sup> nach Gleichung (1) (ohne Bildkraftkorrektur):

$$B = 2,84 \cdot 10^8 \text{ Volt cm}^{-1}, \quad \lg A = -6,16,$$

nach Gleichung (2) (mit Bildkraftkorrektur):

$$B = 2,76 \cdot 10^8 \text{ Volt cm}^{-1}, \quad \lg A = -5,10.$$

Die unter Berücksichtigung der Bildkraft berechnete  $B$ -Konstante ist gleich der Kennlinienneigung im Feldstärkebereich  $2 \cdot 10^7 \leq F \leq 5 \cdot 10^7$  Volt cm<sup>-1</sup>; der zugehörige  $\lg A$ -Wert wurde durch Extrapolation bestimmt.

Die Meßergebnisse sind in Fig. 9 eingetragen. Für die Feldstärke, die z. B. zur Erzeugung des Stromes  $I = 3 \cdot 10^{-8}$  Amp. erforderlich ist, erhält man bei der Spitze Fig. 8  $F = 2,6 \cdot 10^7$  Volt cm<sup>-1</sup> und bei der Spitze Fig. 6 den entsprechend der geringeren emittierenden Fläche höheren Wert  $F = 4,0 \cdot 10^7$  Volt cm<sup>-1</sup>. Für die Konstanten findet man die Werte  $B = 2,6 \cdot 10^8$  Volt cm<sup>-1</sup>,  $\lg A = -5,4$  (Spitze Fig. 8) bzw.  $B = 2,7 \times 10^8$  Volt cm<sup>-1</sup>,  $\lg A = -5,0$  (Spitze Fig. 6). Diese Größen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten überein, welche die unter Berücksichtigung der Bildkraft entwickelte wellenmechanische Theorie fordert.

## II. Die Feldelektronenemission in ihrer Abhängigkeit von der Austrittsarbeit.

1. Versuchsanordnung und Aufdampfcorgang. Die Untersuchung der Feldelektronenemission an bedeckten Metalloberflächen wurde mit dem in Fig. 10 abgebildeten Entladungsrohr durchgeführt. Die Kathodenspitze befindet sich im Mittelpunkt einer als Anode dienenden Glaskugel vom Durchmesser 7 cm, welche einen durchsichtigen Platinbelag mit aufgestäubter Leuchtsubstanz trägt. Die auf die Kathode aufzudampfenden Substanzen Ba, K, Cs sind in seitlichen Ansätzen untergebracht. Das Caesium bzw. Kalium war zuvor unter Vakuum in Ampullen hineindestilliert worden, welche zu Beginn der Messung durch einen hochfrequenzgeheizten Sprengring<sup>2)</sup> geöffnet wurden. Das Ba befand sich in Form eines Bariumdrahtes mit Kupferhülle in einem durch Hochfrequenzstrom heizbaren Ofen aus Nickelblech. Die Verdampfungstemperaturen mußten wegen der bei zu hoher Aufdampfgeschwindigkeit erfolgenden Kristallitbildung

<sup>1)</sup> Unter der Annahme eines freien Elektrons pro Atom. — <sup>2)</sup> Vgl. W. Espe u. M. Knoll, Werkstoffe der Hochvakuumtechnik, Berlin 1936, S. 293. — Um während des Ausheizens des Rohres bei 500° C ein Reagieren des K bzw. Cs mit dem Glas zu vermeiden, ragte die Ampulle etwa 1 cm weit aus dem Ofen heraus.

(Fig. 11)<sup>1)</sup> möglichst niedrig gehalten werden. Sie betrugen für Ba 1200° K, K 400° K und Cs 300° K. Die Bedampfung erfolgt dann so langsam, daß eine monoatomare Bedeckung in etwa 20 Minuten erreicht ist.

In Fig. 12 ist eine Reihe von Emissionsbildern wiedergegeben, die bei zunehmender Bedeckung mit Barium erhalten wurde. Die Bariumquelle befand sich auf der linken Seite. Fig. 12a zeigt das Emissionsbild der reinen Wolframspitze. Nach Bedampfen mit einer geringen Menge Barium erhält man Fig. 12b; es emittiert fast die gesamte Fläche der Kathode.

Mit wachsender Bedeckung zieht sich die emittierende Fläche in Richtung der Dampfquelle zusammen, bis schließlich nur noch der dieser zunächst gelegene Bereich der

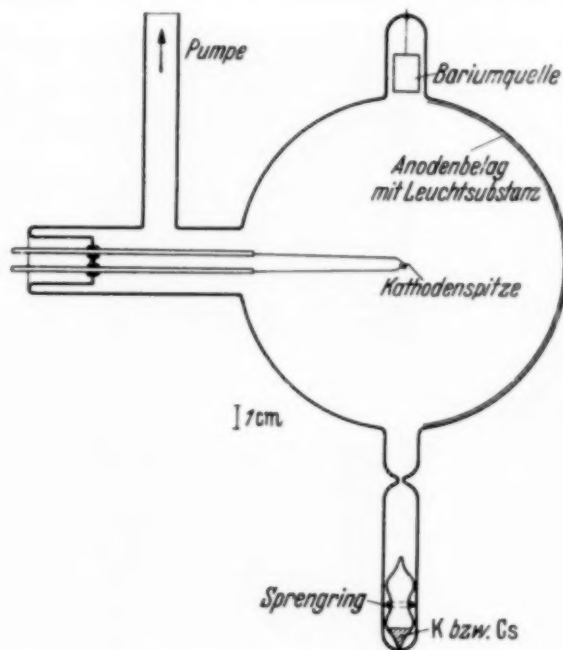


Fig. 19. Entladungsrohr.



Fig. 11. Emissionsbild einer mit Bariumkristalliten bedeckten Wolframspitze. Grobseinfaktor  $\beta = 7,5$ .

Kathode emittiert (Fig. 12c und d). Gleichzeitig wird die für einen gegebenen Strom benötigte Spannung herabgesetzt. Die folgenden Aufnahmen Fig. 12e und f lassen erkennen, daß sich bei weiterem Aufdampfen ein Gebiet optimaler Emission als ringförmige Zone über die Kathodenoberfläche bis zur gegenüberliegenden Seite bewegt.

Diese Erscheinungen lassen sich deuten auf Grund der bekannten Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Bedeckung. Wird eine Wolframkathode zunehmend mit elektropositiven Atomen bedeckt, so sinkt die Austrittsarbeit vom Werte des Wolframs bis zu einem Minimalwert herab, um dann wieder anzusteigen bis zum Werte des kompakten Materials.

<sup>1)</sup> Die durch die Kristallitbildung hervorgerufene Erhöhung der Feldstärke errechnet sich unter Zugrundelegung von Gleichung (2) und der Austrittsarbeit des kompakten Ba  $\varphi = 2,5$  e-Volt zu  $\beta = 7,5$ .

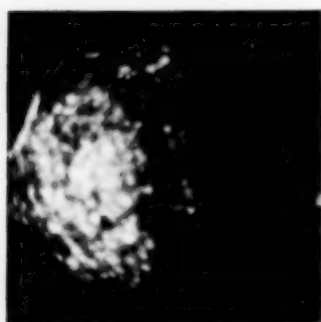
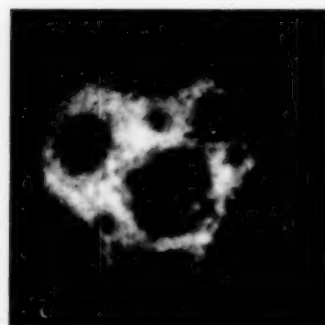
a)  $U = 5,20 \text{ kV}$ ,  $q = 4,50 \text{ e-Volt}$ .b)  $U = 4,85 \text{ kV}$ ,  $q = 4,31 \text{ e-Volt}$ .c)  $U = 3,82 \text{ kV}$ ,  $q = 3,26 \text{ e-Volt}$ .d)  $U = 1,80 \text{ kV}$ ,  $q = 1,87 \text{ e-Volt}$ .e)  $U = 1,59 \text{ kV}$ ,  $q = 1,69 \text{ e-Volt}$ .f)  $U = 1,55 \text{ kV}$ ,  $q = 1,67 \text{ e-Volt}$ .g)  $U = 2,30 \text{ kV}$ ,  $q = 2,45 \text{ e-Volt}$ .h)  $U = 1,40 \text{ kV}$ ,  $q = 1,63 \text{ e-Volt}$ .

Fig. 12. Emissionsbilder von Barium auf Wolfram bei zunehmender Bedeckung. Dampfquelle links. Bei allen Aufnahmen  $J \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ Amp}$ . Die  $q$ -Werte sind nach Gleichung (2) berechnet. a) Reine Wolframkathode, bei  $2400^\circ \text{ K}$  geglüht. b) c) d) Abnahme der emittierenden Fläche. e) f) Wandern der Zone optimaler Emission. g) Kompakte Bariumbedeckung, rechts unten Bariumkristallit. h) Optimale Bedeckung, durch Abdampfen hergestellt.

Da bei den beschriebenen Aufnahmen immer ein bestimmter geringer Strom ( $3 \cdot 10^{-5}$  Amp.) durch entsprechende Verminderung der Spannung eingestellt wurde, ist im Emissionsbild nur das Gebiet kleinster Austrittsarbeit sichtbar. Die Bedeckung auf der Spitze nimmt in Richtung der Dampfquelle zu, so daß die minimale Austrittsarbeit und damit die optimale Stromdichte zuerst in dem der Dampfquelle am nächsten befindlichen Bereich der Kathode erreicht wird. Bei weiterem Aufdampfen verschiebt sich das Gebiet optimaler Bedeckung<sup>1)</sup> zur gegenüberliegenden Seite der Kathode, so daß der auf dem Leuchtschirm wahrnehmbaren Zone optimaler Emission das Minimum der Austrittsarbeit zuzuordnen ist.

Wie man in Fig. 12f sieht, wird auch die der Dampfquelle abgewandte Seite der Kathode, offenbar infolge Oberflächenwanderung, mit Bariumatomen bedeckt. Höhere Bedeckungsgrade konnten jedoch durch Oberflächendiffusion nicht erzielt werden, da sich bei weiterem Aufdampfen eine Kristallitbildung auf dem stärker bedeckten linken Teil der Spitze kaum vermeiden ließ. Daher wurde jetzt zusätzlich von rechts her bedampft. In dem Maße wie die Austrittsarbeit ansteigt, verbreitert sich nun die Emissionszone über die ursprünglich emittierende Fläche unter Zunahme der benötigten Spannung. Den erhaltenen Endzustand zeigt Fig. 12g<sup>2)</sup>. Die Strom- und Spannungswerte ändern sich mit zunehmender Bedeckung nicht mehr, so daß dieser Schicht die Austrittsarbeit des kompakten Bariums zuzuschreiben ist.

Dampft man umgekehrt die adsorbierte Schicht von der kompakt bedeckten Kathode wieder ab, so sinkt die Austrittsarbeit bis zu dem beim Aufdampfen erreichten Minimalwert herab, um dann wieder bis zum Wert des reinen Wolframs anzusteigen. In Fig. 12h ist das Emissionsbild der so erhaltenen optimalen Bariumbedeckung wiedergegeben.

Der Aufdampfvorgang des Kaliums und Caesiums verläuft völlig analog dem des Bariums. Die Verwendung einer zweiten Dampfquelle

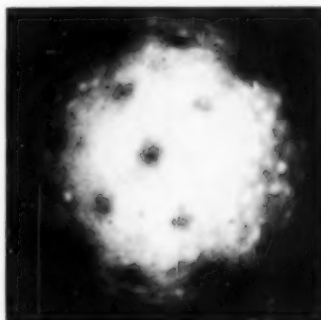


Fig. 13. Kompakte Kaliumbedeckung, durch Bedampfen von links hergestellt.

$$J = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Amp.},$$

$$U = 3,08 \text{ kV},$$

$$\varphi = 2,18 \text{ e-Volt.}$$

<sup>1)</sup> Idealisiert man die Kathode zu einer Halbkugel und sieht man von der auf verschiedenen Kristallflächen unterschiedlichen Beweglichkeit der adsorbierten Atome (E. W. Müller, ZS. f. Phys. **108**, 668, 1938) ab, so ist der geometrische Ort konstanter Bedeckung ein auf der Kathodenoberfläche gelegener Halbkreis in einer zur Aufdampfrichtung senkrechten Ebene. —

<sup>2)</sup> Der in Fig. 12 g sichtbare helle Fleck ist auf die kurz vor Beendigung des Aufdampfens erfolgte Entstehung eines Kristalliten zurückzuführen.



war hier nicht erforderlich, da diese Substanzen bei den erwähnten Aufdampftemperaturen keine Kristallite bilden. Fig. 13 zeigt z. B. das Emissionsbild einer mit Kalium kompakt bedeckten Spitze. An der vollkommen gleichmäßigen Emission dieser Kathode erkennt man, daß die Schicht kristallitfrei ist.

2. *Meßergebnisse.* Die Strom-Feldstärkekennlinien der mit Ba, K und Cs kompakt sowie optimal bedeckten Kathoden sind in Fig. 14 eingetragen. Zur Berechnung der Feldstärke ist für die Neigung der Kennlinie

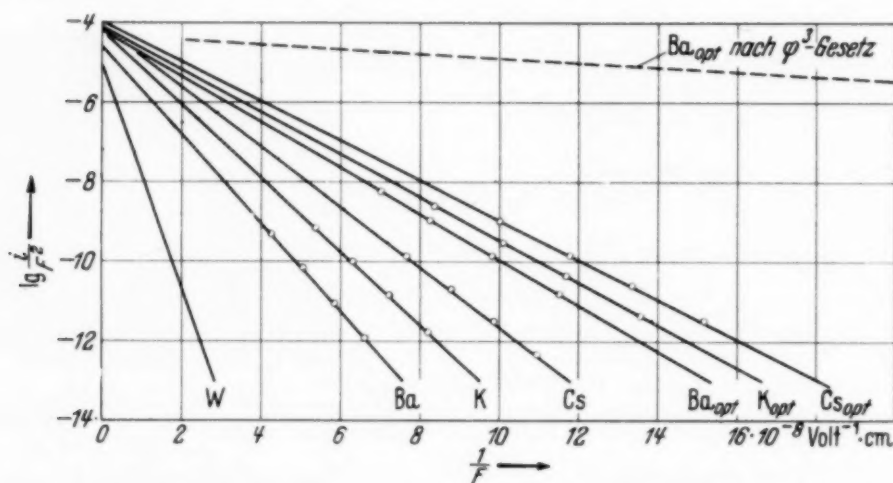


Fig. 14. Strom-Feldstärke-Kennlinien von Barium, Kalium, Caesium.

des reinen Wolframs der theoretische Wert  $B = 2,76 \cdot 10^8 \text{ Volt cm}^{-1}$  angenommen). Als emittierende Fläche der bedeckten Kathoden ist der aus dem Emissionsbild sich ergebende Bruchteil der unbedeckten Kathodenoberfläche eingesetzt, welche unter Zugrundelegung der theoretischen Mengenkonstanten  $\lg A = -5,10$  ermittelt wurde. Zur experimentellen Prüfung des  $q^{3/2}$ -Gesetzes bestimmen wir aus der Kennlinienneigung nach Gleichung (2) die Austrittsarbeit und vergleichen diese mit den nach anderen Methoden gewonnenen  $q$ -Werten. Als Testwerte eignen sich das Minimum von  $q$  sowie die Austrittsarbeit der kompakten Schicht. Die Meßgenauigkeit der Werte  $B$  und damit der Austrittsarbeit beträgt etwa 2%. Die Genauigkeit der Mengenkonstanten hängt von dem Fehler ab, der bei der Ermittlung der emittierenden Fläche entsteht. Wenn die Kathode nicht gleichmäßig emittiert, kann die Fläche dadurch zu hoch in Rechnung gesetzt sein,

<sup>1)</sup> Setzt man in die Emissionsgleichung (4)  $F = kU$  ein, so läßt sich die Größe  $k$  aus der Neigung der Strom-Spannungskennlinie des reinen Wolframs

$$\frac{\partial \lg \frac{j}{U^2}}{\partial \frac{1}{U}} = -\frac{B}{k} \text{ bestimmen.}$$

daß auch Gebiete geringeren Emissionsvermögens in die Messung einbezogen wurden<sup>1)</sup>. Nach einer Schätzung dürfte die Fläche in keinem Fall um mehr als den Faktor 2 zu groß gemessen sein, so daß die  $\lg A$ -Werte um maximal den Betrag 0,3 zu niedrig bestimmt sein können.

Die experimentell erhaltenen Werte von  $\varphi$  und  $\lg A - \lg A_w$  ( $\lg A_w$  = Mengenkonzante des reinen Wolframs) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ferner sind die von anderen Autoren gefundenen Austrittsarbeiten sowie die aus den Gleichungen (1), (2), (3) folgenden Größen  $\lg A - \lg A_w$  eingetragen. Bei der Berechnung der Mengenkonzanten ist als Grenzenergie  $\mu$  für die kompakten Schichten der Wert der adsorbierten Substanz und für die optimalen Bedeckungen derjenige des Wolframs angenommen<sup>2)</sup>. Für die Schichtdicke  $a$  sind die Ionenradien eingesetzt<sup>3)</sup>. Die Gleichung (2) entsprechenden  $\lg A$ -Werte sind durch Extrapolation der für den Feldstärkebereich, in welchem die Messungen liegen, berechneten Kennlinie ermittelt.

Tabelle 1.

	Austrittsarbeit $\varphi$ in e-Volt		$\lg A - \lg A_w$			
	aus Feld-emissions-messungen *)	nach anderen Methoden	Gl. (3) Stern, Gossling, Fowler	Gl. (1) ohne Bildkraft	Gl. (2) mit Bildkraft	gemessen
Ba	2,45	2,50 <sup>4)</sup> 2,55 <sup>5)</sup>	- 1,02	+ 0,26	+ 0,74	+ 0,5
K	2,18	2,24 <sup>6)</sup> 2,26 <sup>7)</sup>	- 0,90	+ 0,32	+ 0,92	+ 0,9
Cs	1,92	1,91 <sup>8)</sup> 1,96 <sup>6)</sup> 1,94 <sup>7)</sup>	- 0,82	+ 0,37	+ 1,08	+ 1,0
(W-Ba) opt.	1,63	1,56 <sup>9)</sup> 2,1 <sup>4)</sup> 1,68 <sup>5)</sup>	- 0,70	+ 0,38	+ 1,14	+ 0,9
(W-K) opt.	1,56	1,70 <sup>10)</sup> 1,76 <sup>7)</sup>	- 0,67	+ 0,39	+ 1,16	+ 1,0
(W-Cs) opt.	1,50	1,36 <sup>11)</sup> 1,70 <sup>7)</sup>	- 0,65	+ 0,40	+ 1,18	+ 1,2

<sup>1)</sup> Gebiete, in denen die Stromdichte eine Größenordnung niedriger als ihr Maximalwert ist, sind im Emissionsbild noch zu erkennen, liefern jedoch praktisch keinen Beitrag zur Emission. — <sup>2)</sup> Jeweils unter der Annahme eines freien Elektrons pro Atom. — <sup>3)</sup> J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, S. 63 und 72, 1932. — \*) Berechnet nach Gleichung (2); nach Gleichung (1) erhält man die etwas niedrigeren Werte: 2,45, 2,17, 1,90, 1,59, 1,51, 1,45 e-Volt. — <sup>4)</sup> J. A. Becker, Trans. Faraday Soc. **28**, 151, 1932. — <sup>5)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **102**, 734, 1936. — <sup>6)</sup> A. R. Olpin, in A. L. Hughes u. L. A. Bridge, Photoelectric Phenomena, London 1932, S. 75. — <sup>7)</sup> H. Mayer, Ann. d. Phys. **33**, 419, 1938. — <sup>8)</sup> R. Suhrmann, v. Stein, C. Emin, Phys. in regelm. Ber. **3**, 136, 1935. — <sup>9)</sup> J. W. Ryde u. N. L. Harris in A. L. Reimann, Thermionic Emission, London 1934, S. 164. — <sup>10)</sup> R. C. L. Bosworth u. E. R. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **162**, 1, 1937. — <sup>11)</sup> J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 2819, 1932.

Die Streuung der aus der Literatur entnommenen  $\varphi$ -Werte ist auf Verunreinigungen hauptsächlich durch Sauerstoff zurückzuführen. Dieser setzt bekanntlich die Austrittsarbeiten vor allem der optimalen Bedeckungen herab<sup>1) 2)</sup>. Zum Vergleich der aus den Feldemissionsmessungen erhaltenen mit den bisher bekannten Werten eignen sich daher am besten die Austrittsarbeiten der kompakten Schichten. Die experimentell gefundenen Austrittsarbeiten von Caesium  $\varphi = 1,92$  e-Volt, Kalium  $\varphi = 2,18$  e-Volt und Barium  $\varphi = 2,45$  e-Volt stimmen innerhalb 3% mit den lichtelektrisch von Suhrmann und Mitarbeitern<sup>3)</sup> und H. Mayer<sup>1)</sup> und glühelektrisch von Becker<sup>4)</sup> gewonnenen Ergebnissen überein. Die minimale Austrittsarbeit von Barium  $\varphi = 1,63$  e-Volt ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert  $\varphi = 1,68$  e-Volt, den Müller<sup>5)</sup> glühelektrisch bei Verwendung der gleichen Bariumquelle<sup>6)</sup> bestimmt. Das gegenüber Sauerstoffeinwirkungen<sup>1)</sup> besonders empfindliche Minimum der Austrittsarbeit von Cs liegt mit  $\varphi = 1,50$  e-Volt im Bereich der bisherigen Messungen. Daß die Austrittsarbeit der optimalen K-Bedeckung mit  $\varphi = 1,56$  e-Volt niedriger liegt als die Vergleichswerte, ist vermutlich der Adsorption von Sauerstoff<sup>7)</sup> zuzuschreiben<sup>8)</sup>. Bei Anwendung des  $\varphi^3$ -Gesetzes dagegen erhält man unwahrscheinlich hohe Werte, z. B. für Caesium 3,0 statt 1,9 e-Volt.

Die genaueste Bestimmung der Mengenkonstanten war bei den kompakten Schichten von K und Cs möglich, da diese gleichmäßig über die gesamte Kathodenoberfläche emittieren (Fig. 13). Es ergibt sich bei Erniedrigung der Austrittsarbeit eine Zunahme der Mengenkonstanten. Sämtliche experimentell erhaltenen Größen  $\lg A - \lg A_w$  stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den nach Gleichung (2) berechneten Werten überein. Die von Stern, Gossling und Fowler theoretisch geforderte Abnahme der Mengenkonstanten bei Adsorption elektropositiver Schichten konnte nicht bestätigt werden.

Mit dieser Untersuchung ist die Gültigkeit der unter Berücksichtigung der Bildkraft gewonnenen wellenmechanischen Feldemissionstheorie sowohl

---

<sup>1)</sup> H. Mayer, Ann. d. Phys. **33**, 419, 1938. — <sup>2)</sup> T. J. Killian, Phys. Rev. **27**, 578, 1926. — <sup>3)</sup> R. Suhrmann, v. Stein, C. Emin, Phys. in regelm. Ber. **3**, 136, 1935. — <sup>4)</sup> J. A. Becker, Trans. Faraday Soc. **28**, 151, 1932. — <sup>5)</sup> E. W. Müller, ZS. f. Phys. **102**, 734, 1936. — <sup>6)</sup> Cubadraht. — <sup>7)</sup> T. J. Killian, Phys. Rev. **27**, 578, 1926. — <sup>8)</sup> Die zeitliche Veränderung des Emissionsbildes einer reinen Wolframspitze zeigt, daß die Kathode während der zum Aufdampfen verwendeten Zeiten eine geringe Sauerstoffbedeckung erfährt. Bei einem Druck von  $10^{-7}$  Torr wurden für Kalium minimale Austrittsarbeiten bis zu 1,50 und für Caesium bis zu 1,35 e-Volt herunter beobachtet.

für reine wie für bedeckte Metalloberflächen nachgewiesen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, muß die von Müller gefundene Abweichung vom  $\varphi^{3/2}$ -Gesetz auf Kristallitbildung zurückgeführt werden. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, daß man z. B. für die mit Bariumkristalliten bedeckte Kathode Fig. 11 nach dem  $\varphi^{3/2}$ -Gesetz eine unwahrscheinlich niedrige Austrittsarbeit von 0,65 e-Volt, nach dem  $\varphi^3$ -Gesetz hingegen einen der optimalen Bedeckung entsprechenden Wert von 1,7 e-Volt erhält.

Herrn H. O. Müller, welcher die übermikroskopischen Aufnahmen im Laboratorium für Elektronenoptik der Siemenswerke anfertigte, danke ich bestens, ebenso den Herren B. v. Borries und E. Ruska.



(Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.)

## Statistik der Isotopenverteilung in kondensierten Partikeln.

### Diskussion der Voraussetzungen für eine Isotopentrennung auf Grund von Dichteschwankungen kondensierter Teilchen.

Von Ludwig Holleck.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. September 1940.)

Von der Frage ausgehend, ob auf Grund von Dichteschwankungen kondensierter Teilchen durch fraktioniertes Sedimentieren oder Zentrifugieren eine partielle Isotopentrennung erreicht werden kann, wird eine statistische Berechnung zur Erfassung der Dichteschwankungen, d. h. der Häufigkeit des Auftretens bestimmter Dichteabweichungen angestellt. Die Häufigkeitsverteilung wird am Beispiel des Lithiums mit seinen Isotopen  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^6\text{Li}$  ermittelt und die starke Abhängigkeit von der Teilchengröße diskutiert. Schon bei Teilchen der Dimension von Kolloiden nehmen die Häufigkeitszahlen, im Bereich experimentell faßbarer Abweichungen von der mittleren Dichte, so kleine Werte an, daß eine Isotopenfraktionierung solcher Partikel aussichtslos wird.

Die meisten Verfahren zur Isotopentrennung haben das Vorliegen der betreffenden Elemente oder deren Verbindungen im gasförmigen Zustand oder den Übergang in denselben zur Voraussetzung, so die Verfahren der Diffusion, Thermodiffusion und Destillation. Bei den Verfahren in Lösung — Elektrolyse und Austauschreaktionen — bei denen die Trennung infolge verschiedener Entladungsgeschwindigkeit bzw. auf Grund von Gleichgewichtseinstellungen erfolgt, wäre uns die Möglichkeit gegeben, Isotopenanreicherungen auch bei jenen Elementen zu erzielen, die bei mittleren, experimentell ohne weiteres beherrschbaren Temperaturen nur sehr niedrigen Dampfdruck haben und bei denen Trennungsmethoden über den Gaszustand daher nicht angewendet werden können. Nun kommt aber auch hier hinzu, daß der Trennungsfaktor — wie bei allen Verfahren, bei denen es auf das Massenverhältnis der Isotopen ankommt — mit steigender Ordnungszahl der Elemente sich weitestgehend dem Grenzwert 1 nähert, das Verfahren also unwirksam wird. Beim Lithium mit dem noch günstigen Massenverhältnis seiner Isotopen 7:6 ergab sich bereits ein Trennungsfaktor von nur 1,079<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> L. Holleck, *Angew. Chem.* **49**, 33, 1936; *ZS. f. Elektrochem.* **44**, 111, 1938.

In neuerer Zeit sind auch bei Elementen höherer Ordnungszahl, z. B. beim Chlor, mittels der Gaszentrifugiermethode<sup>1)</sup> Trennungserfolge erzielt worden, wobei darauf hinzuweisen ist, daß bei diesem Prinzip die Massendifferenz, nicht das Massenverhältnis, maßgebend ist<sup>2)</sup>, somit die schweren Elemente nicht von vornherein für eine Trennung ausscheiden.

Zeigen sich einzelne Verfahren auch verschieden wirksam und von verschiedenen Größen bestimmt, so ist allen die Forderung nach atomarer bzw. molekularer Dispersität gemeinsam. Es schien nun lohnend, einmal der Frage nachzugehen, ob es etwa möglich wäre, bei kondensierten Partikeln — kleinen festen oder flüssigen Teilchen, etwa der Dimension von Kolloiden — auf Grund von Dichteschwankungen eine Isotopenfraktionierung zu erreichen. Wenn auch von vornherein dabei mit einem sehr geringen Anreicherungseffekt zu rechnen ist, so ließe sich dieser möglicherweise durch Einfachheit des Verfahrens und damit durch leicht erhöhbare Zahl der Fraktionierungen kompensieren. Solche Möglichkeiten könnten bestehen in einem fraktionierten Sedimentieren oder Zentrifugieren. Hierfür wäre, abgesehen von der Wahl eines geeigneten Systems und gleicher Teilchengröße, entsprechende Kleinheit der Teilchen von ausschlaggebender Bedeutung. Um über diesen Punkt Aussagen machen zu können, ist im folgenden eine Berechnung angestellt worden, die die Dichteschwankungen in kondensierten Partikeln statistisch erfaßt und die Häufigkeit bestimmter isotopischer Zusammensetzungen, auch im Zusammenhang mit der Teilchengröße, ermitteln läßt.

*Teilchengröße und Isotopenverteilung.* Unter der Voraussetzung, daß bei der Assoziation von Atomen, Molekülen bzw. Ionen und auch beim Eintritt in den Gitterverband keine auswählenden Kräfte wirksam sind, der Zusammenschluß gleicher Isotope also nicht bevorzugt ist — zu der gegenteiligen Annahme fehlen uns jegliche Anhaltspunkte — läßt sich folgende Statistik einer Isotopenverteilung in vielatomaren Gebilden aufstellen:

Betrachten wir ein Element  $E_n$ , und zwar eine bestimmte Anzahl  $n$  von Atomen, und dieses Element bestünde aus zwei Isotopen  $I_a$  und  $I_b$  von bekanntem Häufigkeitsverhältnis, so können wir aus den betrachteten  $n$  Atomen Teilchengruppen bestimmter Größe bilden. Da wir auch die Wahrscheinlichkeit ermitteln wollen, daß Teilchen auftreten, die nur ein,

<sup>1)</sup> W. J. Beams, C. Skarstrom, Phys. Rev. **56**, 266, 1939. — <sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung der Beziehungen für die Trennungsfaktoren einzelner Verfahren ist bei Walcher, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **18**, 221, 1939 gegeben.

und zwar das seltenere Isotop ( $I_a$ ) enthalten, so müssen wir zumindest eine so große Zahl  $a$  von  $I_a$  der Rechnung zugrunde legen, als wir die Teilchengröße („Bausteinzahl“ in den Teilchen) wählen. Die Zahl  $b$  ist dann durch das Häufigkeitsverhältnis der Isotopen gegeben und  $n$  ergibt sich aus deren Summe ( $a + b$ ).

Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Gruppen bestimmter Zusammensetzung ergibt sich aus dem Quotienten von günstigen und möglichen Fällen.

$$\text{Mögliche Fälle: } \frac{n!}{a! b!}.$$

Günstige Fälle: daß in Gruppen der Größe  $a$  die Anzahl  $a$  der Gattung  $I_a$  auftreten (also nur  $I_a$  vorhanden sind):

$$\frac{a!}{a!} \cdot \frac{b!}{b!},$$

die Anzahl  $a - 1$  der Gattung  $I_a$  auftreten:

$$\frac{a!}{(a-1)! 1!} \cdot \frac{b!}{(b-1)! 1!},$$

allgemein:  $a - x$  der Gattung  $I_a$  auftreten:  $\frac{a!}{(a-x)! x!} \cdot \frac{b!}{(b-x)! x!}$ , wobei nun  $x$  die Anzahl der Isotopenart  $I_b$  im Teilchen darstellt,  $a - x$  demnach die Zahl der Isotopenart  $I_a$  im Teilchen angibt. Die Wahrscheinlichkeit, daß in Teilchen der Größe  $a$ ,  $x$  Bausteine der Art  $I_b$  und  $(a - x)$  Bausteine der Art  $I_a$  vorhanden sind, ist

$$w_x = \frac{(a!)^2}{n! (a-x)! (b-x)! (x!)^2}. \quad (\text{I})$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß in solchen Teilchen  $x$  Bausteine der Art  $I_b$  oder weniger vorkommen, ergibt sich dann zu

$$W = \sum_{x=0}^x w_x = \sum_{x=0}^x \frac{(a!)^2}{n! (a-x)! (b-x)! (x!)^2}. \quad (\text{II})$$

Da die zahlenmäßige Auswertung solcher Wahrscheinlichkeiten schon bei etwas größeren Zahlen infolge langwieriger Zahlenrechnung auf Schwierigkeiten stößt, wird man in diesen Fällen den Ausdruck mit Hilfe der Stirlingschen Näherungsgleichung umformen:

$$a! = a^a \cdot e^{-a} \cdot \sqrt{2 \pi a}. \quad (\text{III})$$

Durch Einführung dieser Beziehung gelangt man zu dem bereits zusammengezogenen Ausdruck der Wahrscheinlichkeit für alle Werte von  $x \neq 0$  und  $x \neq a$ :

$$w_x = \frac{a^{2a+1} \cdot b^{2b+1}}{n^{n+1/2} \cdot (2\pi)^{1/2} \cdot (a-x)^{a-x+1/2} \cdot (b-x)^{b-x+1/2} \cdot x^{2x+1}} \quad (\text{IV a})$$

Die Extremfälle  $x = 0$  und  $x = a$  sind sinngemäß aus der Gleichung (I) zu entwickeln, da  $0! = 1$  ist und die aus den  $0!$  werdenden Gliedern nach Stirling abgeleiteten Größen in Wegfall kommen.

Für  $x = 0$ , wenn das Teilchen nur aus  $I_a$  bestehen soll, erhält man:

$$w_{x=0} = \frac{a^{a+1/2} \cdot b^{b+1/2} (2\pi)^{1/2}}{n^{n+1/2}} \quad (\text{IV b})$$

und für den zweiten Extremfall  $x = a$ , bei dem das Teilchen nur  $I_b$  enthält, ergibt sich:

$$w_{x=a} = \frac{b^{b+1/2} \cdot a^{a+1/2} (2\pi)^{1/2}}{n^{n+1/2}} \quad (\text{IV c})$$

Setzt man formal die Anwendbarkeit der Statistik auch bei kleinen Bausteinzahlen voraus und betrachtet Teilchen von nur acht Atomen, entsprechend einem Würfel von nur zwei Atomen Kantenlänge, und zieht als Beispiel das Lithium<sup>1)</sup> mit einem abgerundeten Isotopenverhältnis  ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li} = 11,5$  heran<sup>2)</sup>, so erhält man Wahrscheinlichkeiten für die Isotopenverteilung in solchen Teilchen, wie sie aus Tabelle 1 ersichtlich sind.

Tabelle 1. Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten bestimmter Isotopenverteilungen bei Assoziation von 8 Lithiumatomen.

Teilchenzusammensetzung		$w_x$	Teilchenzusammensetzung		$w_x$
$x = {}^7\text{Li}$	$(a-x) = {}^6\text{Li}$		$x = {}^7\text{Li}$	$(a-x) = {}^6\text{Li}$	
0	8	$5,37 \cdot 10^{-12}$	5	3	0,0148
1	7	$3,96 \cdot 10^{-9}$	6	2	0,1073
2	6	$6,30 \cdot 10^{-7}$	7	1	0,3766
3	5	$3,78 \cdot 10^{-5}$	8	0	0,5002
4	4	$1,05 \cdot 10^{-3}$			

<sup>1)</sup> Die Isotopen des Lithiums weisen ein relativ günstiges Massenverhältnis auf, die Massendifferenz beträgt allerdings nur eine Einheit. Da wir es in diesem Falle aber nur mit zwei Isotopen,  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^6\text{Li}$  zu tun haben — ein  ${}^8\text{Li}$ , das nach Brewer noch existieren soll, ist zumindest so selten, daß es massenspektroskopisch nur schwer nachzuweisen ist —, die überdies in einer nicht allzu verschiedenen Ausgangshäufigkeit vorliegen, so erweist sich die Heranziehung des Lithiums für die rechnerische Behandlung als zweckmäßig. — <sup>2)</sup> Das wahre Massenverhältnis liegt etwas höher, siehe L. Holleck, l. c.



Der Ermittlung der Wahrscheinlichkeiten  $w$  für die bestimmten Teilchenzusammensetzungen nach der Gleichung (I) liegen die Zahlen für  $a = 8$ ,  $b = 92$ ,  $n = 100$  zugrunde;  $x$  nimmt dabei die Werte von 0 bis 8 an. Für den Fall  $x = 0$ , also jenen, wo nur  ${}^6\text{Li}$ -Atome im Teilchen auftreten, gegenüber der Ausgangszusammensetzung also die größte Massenabweichung vorliegt, errechnet sich ein  $w$  von  $5,37 \cdot 10^{-12}$ . War das Häufigkeitsverhältnis der einatomigen Teilchen  ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li} = 11,5$ , so wird dieses für achttatomige Teilchen  $8({}^7\text{Li}) : 8({}^6\text{Li}) = w_8 : w_0 = 0,93 \cdot 10^{11}$ , es hat sich also um 10 Zehnerpotenzen verändert. Der Hauptanteil weist eine mittlere, im Gebiet der Ausgangsverteilung (zwischen  $x = 7$  und  $x = 8$ ) liegende Isotopenzusammensetzung auf. Bei dieser Teilchengröße tritt zwar der Fall, daß nur  ${}^6\text{Li}$ -Atome im Teilchen auftreten, nur selten auf, aber geringere Anreicherungen nach der Seite kleinerer Dichte, und damit auch Anreicherungen nach der schwereren Seite hin, wären dabei noch merklich zu bewirken.

Bei dem betrachteten Fall würde es sich um Teilchen handeln, die mit ihren nur zwei Atomen Kantenlänge weit unter der Größe von Kolloiden liegen. Gehen wir nun zu Dimensionen kolloider Partikel über und legen bei der Berechnung Teilchen von 100 Atomen Kantenlänge — bei kubischen Teilchen demnach aus  $10^6$  Atomen bestehend — zugrunde, so tritt der Fall, daß in solchen Teilchen nur  ${}^6\text{Li}$  Atome auftreten, einmal unter  $10^{1513347}$  Teilchen auf. Abgesehen von diesem Grenzfall ist aber auch die Summe jener Teilchen, die eine für experimentelle Möglichkeiten noch merkliche Abweichung von der mittleren Dichte zeigen, wie im weiteren ersichtlich wird, äußerst gering.

In Tabelle 2 sind die Häufigkeitszahlen für bestimmte Isotopenverteilungen in Teilchen von  $10^6$  Atomen wiedergegeben. Die Zahlen der Spalten 1 und 2 geben die Zusammensetzung entsprechend einem Isotopenverhältnis der Spalte 3, woraus sich die in Spalte 4 angegebene Dichteabweichung von der mittleren Dichte, der „Normaldichte“ unter Zugrundelegung der runden Isotopenmassen von 6 und 7 ergibt. In Spalte 5 folgen die Häufigkeitswerte in Spalte 6 die Logarithmen dieser Zahlen, wie sie sich nach Gleichung (IV) errechnen<sup>1)</sup>. Eine graphische Darstellung der Häufigkeitsverteilung ist infolge des raschen Absinkens der Werte bei geringer Entfernung von der mittleren Zusammensetzung auf ungemein kleine Zahlen nicht angängig und selbst logarithmische Teilung eignet sich

<sup>1)</sup> Zur Zahlenrechnung wurden die zehnstelligen Vegaschen Logarithmentafeln benutzt.

Tabelle 2. Statistische Verteilung der Lithiumisotopen bei Teilchen enthaltend  $10^6$  Atome und einem angenommenen mittleren Häufigkeitsverhältnis  ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li} = 11,5 \cdot (a = 10^6, b = 11,5 \cdot 10^6; n = 12,5 \cdot 10^6)$ .

Teilchenzusammensetzung		Isotopenverhältnis ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li}$	Dichteabweichung von „Normaldichte“ in ‰	$w$	$\log w$	$\log \log \frac{1}{w}$
$x = {}^7\text{Li}$	$(a - x) = {}^6\text{Li}$					
$1 \cdot 10^6$	0	$\infty$	+ 1,156	$3,37 \cdot 10^{-37813}$	—	4,5776
0,95	$0,05 \cdot 10^6$	19,0	+ 0,434	$4,38 \cdot 10^{-3265}$	—	3,5138
0,92	0,08	11,5	0	$1,54 \cdot 10^{-8}$	—	0,4490
0,9	0,1	9,0	— 0,289	$4,21 \cdot 10^{-1207}$	—	3,0813
0,8	0,2	4,0	— 1,735	$6,48 \cdot 10^{-3485}$	—	4,5426
0,7	0,3	2,33	— 3,18	$9,72 \cdot 10^{-102579}$	—	5,0111
0,6	0,4	1,5	— 4,62	$7,21 \cdot 10^{-197883}$	—	5,2964
0,5	0,5	1,0	— 6,07	$4,64 \cdot 10^{-319103}$	—	5,5039
0,4	0,6	0,66	— 7,51	$2,87 \cdot 10^{-466952}$	—	5,6693
0	1,0	0	— 13,3	$2,42 \cdot 10^{-1513347}$	—	6,1798

Tabelle 3. Statistische Verteilung der Lithiumisotopen im Bereich geringer Dichteabweichungen bei Teilchen der Größe  $10^6$ -Atome und einem angenommenen mittleren Häufigkeitsverhältnis  ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li} = 11,5$ .

Dichteabweichung von „Normaldichte“	Isotopenverhältnis ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li}$	Teilchenzusammensetzung		$w$	$\log w$
		$x$	$a - x$		
0	11,5	0,920	$0,08 \cdot 10^6$	$1,541 \cdot 10^{-3}$	2,81218
$10^{-5}$	11,4892	0,91993	0,08007	$1,486 \cdot 10^{-3}$	2,82805
$10^{-4}$	11,3928	0,91931	0,08069	$4,630 \cdot 10^{-5}$	4,33438
$10^{-3}$	10,505	0,914	0,086	$4,201 \cdot 10^{-119}$	118,37662
		0,91308	0,08692	$1,388 \cdot 10^{-153}$	152,85757
		0,913	0,087	$4,915 \cdot 10^{-157}$	156,30846
		0,912	0,088	$2,273 \cdot 10^{-203}$	202,64336
		0,910	0,090	$1,794 \cdot 10^{-313}$	312,74605
		0,900	0,100	$4,206 \cdot 10^{-1207}$	1206,37614

nicht, da sich sogar die Logarithmen über sechs Zehnerpotenzen erstrecken. In der letzten Spalte der Tabelle 2 ist daher der Ausdruck  $\log \log w^{-1}$  gewählt, dessen Zahlen der graphischen Darstellung in Fig. 1 zugrunde gelegt sind.

Bei dieser Darstellung wird der rasche Abfall der Wahrscheinlichkeiten schon bei kleinen Abweichungen von der „Normaldichte“ deutlich veranschaulicht. Wie man den Zahlen der 3. und 4. Horizontalreihe der Tabelle 2 entnehmen kann, sinkt die Häufigkeit bei einer Abweichung in der

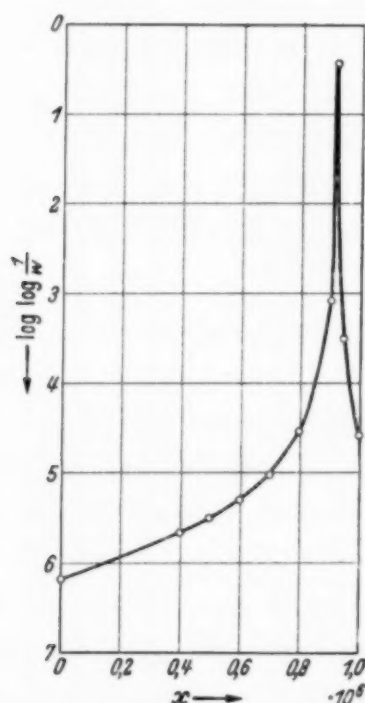


Fig. 1. Häufigkeitsverteilung der im Isotopenverhältnis abweichenden Lithiumteilchen einer Größe von  $10^6$  Atomen. (Als Maßzahl der Häufigkeitswahrscheinlichkeit  $w$  dient der Ausdruck  $\log \log w^{-1}$ .)

Zusammensetzung von rund 2%, entsprechend einer Dichteabweichung von nicht ganz 3‰ um 1000 Zehnerpotenzen ab. Man muß demnach bei dieser Teilchengröße wesentlich geringere Dichteabweichungen in Betracht ziehen, um nennenswerte Anteile zu erhalten. In Tabelle 3 wird daher eine Zusammenstellung der Häufigkeiten im Bereich kleinster Dichteabweichungen der Größe  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  — hier nur unter Berücksichtigung der einen Richtung, der Anreicherung des selteneren, leichteren Isotops — gegeben.

Ein Dichteunterschied von  $10^{-3}$ , also 1‰, der das Ausgangsverhältnis  ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li}$  von 11,5 auf 10,505 verändert, ergibt aber schon ein  $w$  von nur  $1,388 \cdot 10^{-153}$ . Bei dem starken, exponentiellen Abfall der Wahrscheinlich-

keiten wird dieser Wert auch bei Summierung über alle Teilchen, die 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub> oder mehr abweichen — für eine Isotopentrennung würde diese Summe maßgeblich sein — nur unbedeutend verändert.

Wenn auch eine exakte Integration der Gleichung (I) nicht möglich ist, so ersieht man bereits aus dem Gang der  $w$ -Werte der Tabelle 3 etwa im Gebiet zwischen  $10^{-4}$  über  $10^{-3}$  und weiter, daß für eine Summierung laut Gleichung (II) nur die engsten Nachbarverteilungen zahlenmäßig ins Gewicht fallen. Bei den Dichteabweichungen von  $10^{-5}$  befindet man sich bei den  $w$ -Werten zwar schon im Bereich gleicher Größenordnung der Ausgangszusammensetzung, die Verschiebung im Isotopenverhältnis ist aber auch minimal.

An den beiden Beispielen von kubischen Teilchen mit 2 und 100 Atomen Kantenlänge ersieht man, welch ungeheuren Einfluß gerade die Teilchengröße auf die Wahrscheinlichkeiten bestimmter Dichteabweichungen bzw. isotopischer Zusammensetzungen ausübt.

Da auch die Herstellung von Teilchen weitestgehend gleicher Größe (gleiche Atom- bzw. Molekelzahl im Teilchen) praktisch kaum in den erforderlichen engen Grenzen möglich ist, so wird unter den gegebenen Voraussetzungen und mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln eine isotopische Fraktionierung kondensierter Partikel aussichtslos.

---



## Zur Theorie der akustischen Doppelbrechung von kolloidalen Lösungen.

Von S. Oka in Tokyo.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1940.)

Es wird die richtende Wirkung des Ultraschallfeldes auf Suspensionen scheibchenförmiger Teilchen unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen behandelt und damit die akustische Doppelbrechung von solchen Suspensionen sowohl im stationären Falle wie auch beim Ausschaltvorgang theoretisch untersucht. Beim Ausschaltvorgang läßt sich der zeitliche Verlauf der Stärke der Doppelbrechung durch eine Exponentialfunktion darstellen. Die Relaxationszeit ist für verschiedene Dimensionen der Teilchen und für Flüssigkeiten verschiedener Viskosität berechnet worden.

### I. Einleitung.

Gewisse isotrope Flüssigkeiten lassen sich nicht nur durch äußere elektrische oder magnetische Felder, sondern auch durch mechanische Kräfte anisotrop und damit doppelbrechend machen. Wenn die Doppelbrechung in einer strömenden Flüssigkeit mit innerer Reibung erfolgt, so spricht man von Strömungsdoppelbrechung. Sie beruht wohl auf einer Orientierung nicht kugelförmiger Teilchen.

Bei einer Suspension nicht kugelförmiger Teilchen im Ultraschallfeld ist auch eine Richtwirkung zu erwarten, wenn die Teilchendichte von derjenigen des umgebenden Mediums verschieden ist. In diesem Falle tritt nämlich infolge der hohen Beschleunigung in der Ultraschallwelle eine Phasendifferenz in der Bewegung zwischen Teilchen und umgebendem Medium auf, was zu einer relativen Strömung und damit zu einer Richtwirkung führt<sup>1)</sup>.

Burger und Söllner<sup>2)</sup> beobachteten in der Tat bei Anwendung eines schwachen Schallfeldes mit stehenden Wellen eine Orientierung von nicht kugelförmigen, in einer Flüssigkeit suspendierten makroskopischen Teilchen. Die Teilchen werden so ausgerichtet, daß ihre langen Achsen sich senkrecht zur Schallrichtung stellen. Bei kugelförmigen Teilchen tritt erwartungsgemäß keine Ausrichtung ein. Es gelingt auch in wirklich kolloidalen Lösungen, wie z. B.  $V_2O_5$ - (stäbchenförmig) und  $Fe_2O_3$ -Solen (scheibchen-

<sup>1)</sup> R. Pohlman, ZS. f. Phys. **107**, 497, 1937. — <sup>2)</sup> F. J. Burger u. K. Söllner, Trans. Faraday Soc. **32**, 1598, 1936.

förmig), Richteffekte zu erzielen; sie sind bei sehr verdünnten Lösungen im polarisierten Licht beobachtbar. Die Ergebnisse von Burger und Söllner sind jedoch qualitativ.

Bringt man also in einer Suspension nicht kugelförmiger Teilchen ein Ultraschallfeld an, so wird sich die Suspension wie ein optisch einachsiger Kristall verhalten, dessen optische Achse in der Richtung des Schallfeldes liegt. Folglich ist die Doppelbrechung des Lichtes zu erwarten.

Die Effekte wurden neuerdings von Kawamura<sup>1)</sup> im Schallfrequenzgebiet zwischen 2540 und 5240 kHz beobachtet. Schickt man nämlich durch ein  $V_2O_5$ -Sol senkrecht zur Richtung des Schallfeldes einen Lichtstrahl hindurch, welcher unter  $45^\circ$  gegen jene Richtung polarisiert ist, so geht er durch ein als Analysator wirkendes Nicolsches Prisma, welches sich mit dem Polarisator in gekreuzter Stellung befindet, hindurch. Wie zu erwarten, nimmt die Intensität des durch den Analysator hindurchgehenden Lichtes mit der Schallintensität zu, und bei genügend starken Schallfeldern tritt ein Sättigungseffekt auf. Eine solche künstliche Doppelbrechung wollen wir „akustische Doppelbrechung“ nennen.

Die Orientierung der Teilchen und damit die akustische Doppelbrechung verschwinden nicht plötzlich nach Ausschalten des Schallfeldes. Bei konzentrierteren  $V_2O_5$ - und  $Fe_2O_3$ -Solen halten sich die Richteffekte wegen des gelartigen Zustandes der Lösung stunden- und tagelang, wie Burger und Söllner<sup>2)</sup> zeigen.

Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, die akustische Doppelbrechung sowohl im stationären Falle wie auch beim Ausschaltvorgang theoretisch zu untersuchen. Dabei stützen wir uns auf die kürzlich von Peterlin und Stuart<sup>3)</sup> entwickelte Theorie über das optische Verhalten der Suspension. Im nächsten Kapitel wollen wir ihre Ergebnisse zusammenstellen.

## II. Optische Anisotropie.

Wir machen zuerst einige Voraussetzungen bezüglich der kolloidalen Lösung, um fast unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten zu vermeiden. Die Lösung sei monodispers und die kolloidalen Teilchen seien starre Rotationsellipsoide, deren Symmetrieachsen mit denjenigen der

<sup>1)</sup> H. Kawamura, Kagaku (= Naturwissenschaften) **7**, 6, 54, 139, 1938, japanisch. — <sup>2)</sup> F. J. Burger u. K. Söllner, l. c. — <sup>3)</sup> A. Peterlin u. H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **112**, 1, 129, 1939.

optischen Polarisierbarkeit übereinstimmen. Die Teilchen seien außerdem so klein, daß man die durch die Lichtwellen induzierten elektrischen Momente quasistatisch berechnen kann. Wir nehmen weiter an, daß die Teilchen so weit voneinander entfernt sind, daß sie als unabhängig betrachtet werden können.

Wir führen jetzt ein raumfestes Koordinatensystem  $x, y, z$  ein. Die  $z$ -Richtung sei die Richtung des Schallfeldes. Schließt die Symmetrieachse des Teilchens  $\xi$  mit den Koordinatenachsen  $x, y, z$  die Winkel  $(\xi x)$ ,  $(\xi y)$ ,  $(\xi z)$  ein, dann sind die Quadrate der Hauptbrechungsindizes durch

$$\left. \begin{aligned} n_x^2 &= n_l^2 + 4\pi c [g_2 + (g_1 - g_2) \overline{\cos^2(\xi x)}], \\ n_y^2 &= n_l^2 + 4\pi c [g_2 + (g_1 - g_2) \overline{\cos^2(\xi y)}], \\ n_z^2 &= n_l^2 + 4\pi c [g_2 + (g_1 - g_2) \overline{\cos^2(\xi z)}] \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

gegeben. Hier bedeuten  $n_l$  den Brechungsindex der isotropen Suspensionsflüssigkeit,  $c$  die Volumenkonzentration,  $\overline{\cos^2(\xi x)}$ ,  $\overline{\cos^2(\xi y)}$ ,  $\overline{\cos^2(\xi z)}$  die Mittelwerte der Richtungskosinuse.  $g_1$  und  $g_2$  sind durch

$$\left. \begin{aligned} g_1 &= \frac{n_1^2 - n_l^2}{4\pi + \frac{n_1^2 - n_l^2}{n_l^2} L_1}, \\ g_2 &= \frac{n_2^2 - n_l^2}{4\pi + \frac{n_2^2 - n_l^2}{n_l^2} L_2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

definiert, wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Brechungsindizes des Teilchens in der Richtung der Figurenachse und senkrecht dazu bedeuten. Weiter sind die Faktoren  $L_1$  und  $L_2$  durch

$$\left. \begin{aligned} L_1 &= \frac{4\pi}{3} (1 - 2e), \\ L_2 &= \frac{4\pi}{3} (1 + e) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

gegeben, wo

$$\left. \begin{aligned} e &= \frac{1}{4(p^2 - 1)} \left[ 2p^2 + 4 - \frac{3p}{\sqrt{p^2 - 1}} \log \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right], p > 1 \\ &= \frac{p'^2}{4(p'^2 - 1)} \left[ -\frac{2}{p'^2} - 4 + \frac{6}{\sqrt{p'^2 - 1}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{p'^2 - 1} \right], p' = \frac{1}{p} > 1 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

und

$$p = \frac{a_1}{a_2} \quad (5)$$

ist. Hier bedeuten  $2a_1$  und  $2a_2$  die Länge der Figurenachse bzw. der Querachse des Teilchens.

Die Stärke der Doppelbrechung bei der Beobachtung in der  $y$ -Richtung ist schließlich nach (1) durch

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_z - n_x \\ &= c \cdot \frac{2\pi}{n} (g_1 - g_2) \cdot [\overline{\cos^2(\xi z)} - \overline{\cos^2(\xi x)}] \end{aligned} \quad (6)$$

gegeben, wo  $n$  den Brechungsindex der feldfreien isotropen Lösung bedeutet. Die Doppelbrechung läßt sich also in zwei wesentliche Faktoren zerlegen, den optischen Anisotropiefaktor  $g_1 - g_2$  und den Orientierungsfaktor  $f = \overline{\cos^2(\xi z)} - \overline{\cos^2(\xi x)}$ .

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Symmetrieachse des Teilchens  $\xi$  innerhalb eines Raumwinkels  $d\Omega$  zeigen, sei  $F d\Omega$ . Der Orientierungsfaktor läßt sich dann schreiben

$$f = \int F \cdot [\overline{\cos^2(\xi z)} - \overline{\cos^2(\xi x)}] d\Omega. \quad (7)$$

Für die Berechnung von  $f$  ist also die Kenntnis der Verteilungsfunktion notwendig.

### III. Richtwirkung des Schallfeldes an frei suspendierten scheibchenförmigen Teilchen.

Im folgenden wollen wir uns auf den Fall scheibchenförmiger Teilchen beschränken. Über das Verhalten einer frei hängenden Rayleigh-Scheibe im Schallfeld existiert eine theoretische Arbeit von King<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse wurden später von Pohlman<sup>2)</sup> auf die Richtwirkung des Schallfeldes auf Suspensionen scheibchenförmiger Teilchen angewandt. Bei genügender Verdünnung findet keine wesentliche Wechselwirkung statt, so daß ein

<sup>1)</sup> L. V. King, Proc. Roy. Soc. London (A) **153**, 1, 17, 1935. —

<sup>2)</sup> R. Pohlman, l. c.



Teilchen zunächst einzeln behandelt und hernach die Gesamterscheinung statistisch erfaßt werden kann.

King leitet für eine vollkommen starre und sehr dünne, frei hängende Rayleigh-Scheibe den zeitlichen Mittelwert  $\bar{M}$  des Drehmomentes ab, indem er sowohl die Beugungseffekte wie den Trägheitsfaktor berücksichtigt. Im Falle der ebenen stehenden Schallwelle, deren Geschwindigkeitspotential durch

$$\Phi = A \cos \kappa z \cdot \cos \omega t \quad (8)$$

gegeben wird, gilt

$$\begin{aligned} \bar{M} = & -\frac{2}{3} \varrho_l a^3 (A \kappa)^2 \sin 2 \vartheta \cdot \left[ \sin^2 \kappa z \cdot \frac{m_1 \{1 + \frac{2}{5} (\kappa a)^2 \cos^2 \vartheta\}}{m_1 + m_0 \{1 + \frac{1}{5} (\kappa a)^2\}} \right. \\ & \left. - \frac{2}{15} \cos^2 \kappa z \cdot \frac{I_1}{I_1 + I_0} (\kappa a)^2 \cos 2 \vartheta \right], \end{aligned} \quad (9)$$

wobei bedeuten  $\varrho_l$  die Dichte des Mediums,  $a$  den Radius der Scheibe,  $m_1$  die Scheibenmasse,  $\vartheta$  den Winkel zwischen der Scheibennormale und der Schallrichtung,  $z$  den vom Knoten an gerechneten Abstand,  $A \kappa$  die Geschwindigkeitsamplitude der Schallwelle.  $m_0$ ,  $I_0$  und  $I_1$  sind durch

$$m_0 = \frac{8}{3} \varrho_l a^3, \quad I_0 = \frac{2}{15} m_0 a^2, \quad I_1 = \frac{1}{4} m_1 a^2 \quad (10)$$

definiert. Die Gültigkeit der Gleichung (9) ist auf den Fall beschränkt, daß der Scheibenumfang sehr klein gegenüber der Schallwellenlänge ist ( $\kappa a \ll 1$ ).

Das Drehmoment für die Knoten bzw. Bäuche der Schwingung ergibt sich aus (9):

$$\bar{M}_{Bauch} = -\frac{2}{3} \varrho_l a^3 (A \kappa)^2 \sin 2 \vartheta \cdot \frac{m_1 \{1 + \frac{2}{5} (\kappa a)^2 \cos^2 \vartheta\}}{m_1 + m_0 \{1 + \frac{1}{5} (\kappa a)^2\}}, \quad (11)$$

$$\bar{M}_{Knoten} = \frac{2}{45} \varrho_l a^3 (A \kappa)^2 \sin 4 \vartheta \cdot \frac{I_1}{I_1 + I_0} (\kappa a)^2. \quad (12)$$

Folglich ist das Verhältnis  $\bar{M}_{Knoten}/\bar{M}_{Bauch}$  von der Größenordnung  $\frac{1}{15} (\kappa a)^2$ . Nimmt man nun eine Ultraschallwelle von der Frequenz 3000 kHz an, was in Wasser einer Wellenlänge von 0,5 mm entspricht, so folgt bei dem Radius  $a = 10 \mu$   $(\kappa a)^2 \approx \frac{1}{100}$ , woraus ergibt sich  $\bar{M}_{Knoten}/\bar{M}_{Bauch} \approx 0,0006$ .

Wir brauchen also nur mit dem Drehmoment in den Bäuchen zu rechnen. Außerdem vernachlässigen wir in (11) die Glieder mit  $(\kappa a)^2$  und

führen mit King, als Korrektur auf endliche Scheibendicke, statt  $m_1$  die Größe  $m_1 - m_f$  ( $m_f$  = Masse der von der Scheibe verdrängten Flüssigkeitsmenge) ein. Dann ergibt sich

$$\bar{M} = -\frac{2}{3} \varrho_1 a^3 (A\kappa)^2 \frac{m_1 - m_f}{m_1 - m_f + m_0} \sin 2\vartheta, \quad (13)$$

oder

$$\bar{M} = -\beta \sin 2\vartheta \quad (14)$$

mit der Abkürzung

$$\beta = \frac{2}{3} \varrho_1 a^3 \frac{m_1 - m_f}{m_1 - m_f + m_0} (A\kappa)^2. \quad (15)$$

Die Gleichung (15) läßt sich auch in der Form schreiben:

$$\beta = \frac{4}{3} a^3 f\left(\frac{\varrho_l}{\varrho_1}\right) \cdot \bar{E}, \quad (16)$$

wo  $\bar{E} = \frac{1}{2} \varrho_1 (A\kappa)^2$  die Energiedichte der stehenden Schallwelle und

$$f\left(\frac{\varrho_l}{\varrho_1}\right) = \frac{1 - \frac{\varrho_l}{\varrho_1}}{1 + (c' - 1) \frac{\varrho_l}{\varrho_1}} \quad (17)$$

ist. Hier ist  $\varrho_1$  die Dichte des Teilchens und

$$c' = \frac{8a}{3\pi t_1}. \quad (18)$$

$t_1$  bedeutet die Scheibendicke.  $\beta$  können positiv oder negativ sein, je nachdem die Dichte  $\varrho_1$  der Scheibe größer oder kleiner als die des umgebenden Mediums ist.

#### IV. Verteilungsfunktion.

Die potentielle Energie des Scheibchens  $u$  läßt sich wegen  $\bar{M} = -\partial u / \partial \vartheta$  in der Form

$$u = -\frac{\beta}{2} \cos 2\vartheta \quad (19)$$

schreiben. Folglich wird die Lage kleinster Energie durch  $\vartheta = 0$  oder  $\vartheta = \pi/2$  gegeben, je nachdem  $\beta > 0$  oder  $\beta < 0$  ist.

Bei Anlegen eines Schallfeldes werden also die Scheibchen bestrebt sein, sich in einer bestimmten Orientierung einzustellen. Dem wirkt aber

die Temperaturbewegung entgegen, weil es sich hier nicht um makroskopische Teilchen handelt, sondern um kleine kolloidale Teilchen.

In einem bestimmten Augenblick  $t$  sei die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Figurenachse  $\xi$  im Raumwinkel  $d\Omega$  enthalten ist,  $F d\Omega$ . Dann ändert sich die Verteilungsfunktion  $F$  aus zwei Gründen, einmal wegen des richtenden Schallfeldes, andererseits infolge der Brownschen Rotationsbewegung der Scheibchen. Für die Funktion  $F$  gilt im allgemeinen folgende Differentialgleichung<sup>1)</sup>

$$\zeta \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \cdot \left( k T \frac{\partial F}{\partial \vartheta} - M F \right) \right]. \quad (20)$$

Hier ist  $\zeta$  eine für die innere Reibung der Suspensionsflüssigkeit maßgebende Konstante,  $M$  auf ein Teilchen wirkendes Drehmoment,  $\vartheta$  der Winkel zwischen der Figurenachse des Scheibchens  $\xi$  und der Richtung  $z$  des Schallfeldes,  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

#### V. Stationärer Fall.

Wir betrachten jetzt als Spezialfall die stationäre Verteilung<sup>2)</sup>. Dann können wir aus den Gleichungen  $kT \cdot \partial F / \partial \vartheta - MF = 0$  und  $M = -\partial u / \partial \vartheta$  mit Leichtigkeit zeigen, daß der Maxwell-Boltzmannsche Ausdruck

$$F = C e^{-\frac{u}{kT}} = C e^{\frac{\beta}{2kT} \cos^2 \vartheta} \quad (21)$$

eine Lösung der Differentialgleichung (20) im Spezialfalle  $\partial F / \partial t = 0$  darstellt. Hier ist  $C$  eine Konstante, die durch die Normierungsbedingung

$$\int F d\Omega = 1 \quad (22)$$

zu bestimmen ist. Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{\beta}{kT} = \varepsilon \quad (23)$$

und

$$U(\varepsilon) = \int_{-1}^1 e^{\varepsilon x^2} dx, \quad (24)$$

<sup>1)</sup> Die Ableitung siehe P. Debye, Polare Molekeln, S. 95. Leipzig 1929.  
<sup>2)</sup> Vgl. S. Oka, Kolloid-ZS. **87**, 37, 1939.

so erhält man

$$C = \frac{1}{2\pi} \frac{e^{\frac{\varepsilon}{2}}}{U(\varepsilon)}. \quad (25)$$

Die Verteilungsfunktion lautet also

$$F = \frac{1}{2\pi} \frac{e^{\frac{\varepsilon}{2}}}{U(\varepsilon)} e^{\frac{\varepsilon}{2} \cos 2\vartheta}. \quad (26)$$

In der Grenze  $\varepsilon \rightarrow 0$  geht sie natürlich über in

$$F = \frac{1}{4\pi}, \quad (27)$$

was dem Zustand völliger Unordnung entspricht.

Wir sind jetzt in der Lage, den Orientierungsfaktor  $f$  im Falle stationärer Verteilung zu berechnen. Bezeichnen wir den Winkel zwischen  $\xi$  und  $z$  mit  $\vartheta$  und den Winkel zwischen den Ebenen  $\xi z$  und  $xz$  mit  $\varphi$ , dann folgt aus (7)

$$f = \pi \int_0^\pi F \cdot (3 \cos^2 \vartheta - 1) \sin \vartheta \, d\vartheta. \quad (28)$$

Dabei wird berücksichtigt, daß die Verteilungsfunktion  $F$  unabhängig von  $\varphi$  ist. Führen wir jetzt (26) in (28) ein, so erhalten wir schließlich

$$f = \frac{1}{2} \frac{e^{\frac{\varepsilon}{2}}}{U(\varepsilon)} \int_0^\pi e^{\frac{\varepsilon}{2} \cos 2\vartheta} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \sin \vartheta \, d\vartheta. \quad (29)$$

Wegen (24) läßt sich (29) in der einfachen Form

$$f = \frac{1}{2} \left[ 3 \frac{U'(\varepsilon)}{U(\varepsilon)} - 1 \right] \quad (30)$$

schreiben.

Der Ausdruck (30) kann weiter auf andere Form gebracht werden. Dabei wollen wir zwei Fälle unterscheiden.

a)  $\varepsilon > 0$ , d. h.  $\varrho_1 > \varrho_1^1$ .

Setzen wir

$$\sigma = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\beta}{kT}}, \quad (31)$$

<sup>1)</sup> Aus  $f(\varrho_1/\varrho_1) \geq 0$  folgt  $\varrho_1 \geq \varrho_1^1$ , da  $c'$  für ein Scheibchen größer als 1 anzusehen ist.



dann erhalten wir

$$U(\varepsilon) = \frac{2}{\sigma} \Phi(\sigma), \quad (32)$$

$$U'(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma^3} [\sigma e^{\sigma^2} - \Phi(\sigma)], \quad (33)$$

wobei

$$\Phi(x) = \int_0^x e^{t^2} dt \quad (34)$$

ist. Führen wir weiter die Funktionen  $\gamma(x)$  und  $\Psi(x)$  gemäß

$$\gamma(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt, \quad (35)$$

$$\Psi(x) = \frac{3}{4} \left[ \frac{1}{x\gamma(x)} - \frac{1}{x^2} - \frac{2}{3} \right] \quad (36)$$

ein, dann ergibt sich schließlich

$$f = \Psi(\sigma). \quad (37)$$

Die Funktion  $\Psi(x)$  hat folgende Eigenschaften. Für kleine Werte von  $x$  gilt die Entwicklung

$$\Psi(x) = \frac{2}{15} x^2 \left( 1 + \frac{2}{21} x^2 + \dots \right); \quad (38)$$

für große Werte von  $x$  nähert sich  $\Psi(x)$  dem Wert 1 gemäß der asymptotischen Reihe

$$\Psi(x) \sim 1 - \frac{3}{2} \frac{1}{x^2} - \frac{3}{4} \frac{1}{x^4} + \dots \quad (39)$$

Die dabei verwendete asymptotische Reihe

$$\gamma(x) \sim \frac{1}{2} \frac{1}{x} + \frac{1}{2^2} \frac{1}{x^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^3} \frac{1}{x^5} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^4} \frac{1}{x^7} + \dots \quad (40)$$

ist schon von Terazawa<sup>1)</sup> näher untersucht und berechnet worden. Er hat außerdem eine bequeme Formel zur Berechnung von  $\gamma(x)$  für beliebige Werte von  $x$  aufgestellt. Für die Berechnung von  $\Psi(x)$  ist sein Ergebnis wichtig, so daß wir es im folgenden noch kurz wiedergeben wollen.

<sup>1)</sup> K. Terazawa, Sci. Rep. Tōhoku Imperial Univ. Ser. I, **6**, 169, 1917.

Setzt man nämlich  $t = x \sin \frac{\vartheta}{2}$  in (35) ein, dann ergibt sich die Beziehung

$$\gamma(x) = \frac{x}{2} e^{-\frac{x^2}{2}} \int_0^{\pi} e^{-\frac{x^2}{2} \cos \vartheta} \cos \frac{\vartheta}{2} d\vartheta,$$

welche wegen der Fourierschen Entwicklung

$$\cos \frac{\vartheta}{2} = \frac{2}{\pi} \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{4n^2 - 1} \cos n\vartheta \right]$$

in

$$\gamma(x) = \frac{x}{\pi} e^{-\frac{x^2}{2}} \left[ \int_0^{\pi} e^{-\frac{x^2}{2} \cos \vartheta} d\vartheta - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{4n^2 - 1} \int_0^{\pi} e^{-\frac{x^2}{2} \cos \vartheta} \cos n\vartheta d\vartheta \right]$$

übergeht. Benutzt man weiter die Gleichung

$$\int_0^{\pi} e^{-z \cos \vartheta} \cos n\vartheta d\vartheta = \pi i^n J_n(iz) = \pi (-1)^n I_n(z),$$

wo  $J_n$  die Besselsche Funktion  $n$ -ter Ordnung bedeutet, dann erhält man schließlich

$$\gamma(x) = x e^{-\frac{x^2}{2}} \left[ I_0\left(\frac{x^2}{2}\right) - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{4n^2 - 1} I_n\left(\frac{x^2}{2}\right) \right].$$

Auf diese Weise hat er die Funktion  $\gamma(x)$  für kleinere Werte von  $x$  berechnet. Aus seiner Tabelle entnehmen wir die Zahlen der Tabelle 1.

b)  $\varepsilon < 0$ , d. h.  $\varrho_1 < \varrho_2$ .

Setzt man in diesem Falle

$$\sigma = \sqrt{-\varepsilon} = \sqrt{\frac{-\beta}{kT}}, \quad (41)$$

so ergibt sich

$$U(\varepsilon) = \frac{2}{\sigma} \Phi_1(\sigma), \quad (42)$$

$$U'(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma^3} [\Phi_1(\sigma) - \sigma e^{-\sigma^2}], \quad (43)$$

wobei

$$\Psi_1(\sigma) = \int_0^{\sigma} e^{-t^2} dt \quad (44)$$

ist.

Tabelle 1. Werte der Funktion  $\gamma(x)$  für verschiedene Werte von  $x$ .

$x$	$\gamma(x)$	$x$	$\gamma(x)$
0,0	0,000 000	0,6	0,474 738
0,1	0,099 336	0,7	0,510 343
0,2	0,194 751	0,8	0,532 102
0,3	0,282 631	0,9	0,540 720
0,4	0,359 879	1,0	0,538 080
0,5	0,424 432		

$\frac{x^2}{2}$	$x$	$\gamma(x)$	$\frac{x^2}{2}$	$x$	$\gamma(x)$
0,6	1,095 45	0,526 917	3,8	2,756 81	0,197 253
0,8	1,264 91	0,492 212	4,0	2,828 43	0,191 199
1,0	1,414 21	0,452 540	4,2	2,898 28	0,185 687
1,2	1,549 19	0,414 174	4,4	2,966 48	0,180 640
1,4	1,673 32	0,379 653	4,6	3,033 15	0,175 996
1,6	1,788 85	0,349 554	4,8	3,098 39	0,171 703
1,8	1,897 37	0,323 536	5,0	3,162 28	0,167 720
2,0	2,000 00	0,301 034	5,2	3,224 90	0,164 008
2,2	2,097 62	0,282 324	5,4	3,286 34	0,160 538
2,4	2,190 89	0,266 011	5,6	3,346 64	0,157 285
2,6	2,280 35	0,251 956	5,8	3,405 88	0,154 226
2,8	2,366 43	0,239 745	6,0	3,464 10	0,151 344
3,0	2,449 49	0,229 085	8,0	4,000 00	*0,1293
3,2	2,529 82	0,219 699	12,5	5,000 00	*0,1021
3,4	2,607 68	0,211 375	50,0	10,000 00	*0,050 25
3,6	2,683 28	0,203 940			

\* Nach der asymptotischen Reihe (40) berechnet.

Führen wir  $\gamma_1(x)$  und  $\Psi_1(x)$  entsprechend den Funktionen  $\gamma(x)$  und  $\Psi(x)$  gemäß

$$\gamma_1(x) = e^{x^2} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (45)$$

$$\Psi_1(x) = \frac{3}{4} \left[ \frac{1}{x \gamma_1(x)} - \frac{1}{x^2} + \frac{2}{3} \right] \quad (46)$$

ein, dann haben wir

$$f = -\Psi_1(0). \quad (47)$$

Für kleine Werte von  $x$  gilt die Entwicklung

$$\Psi_1(x) = \frac{2}{15} x^2 (1 - \frac{2}{21} x^2 + \cdots); \quad (48)$$

für große Werte von  $x$  nähert sich  $\Psi_1(x)$  dem Wert  $\frac{1}{2}$  gemäß der Formel

$$\Psi_1(x) \approx \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \frac{1}{x^2}. \quad (49)$$

Wir haben die Funktion  $\Psi(x)$  für verschiedene Werte von  $x$  berechnet (Tabelle 2) und ihren Verlauf in Fig. 1 aufgetragen.

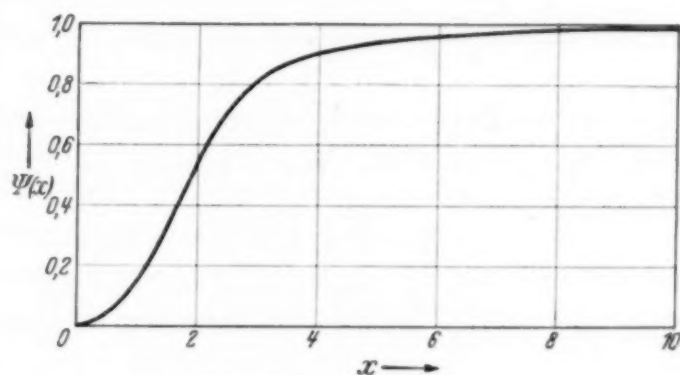


Fig. 1. Graphische Darstellung der Funktion  $\Psi(x)$ .

Tabelle 2. Werte der Funktion  $\Psi(x)$  für verschiedene Werte von  $x$ .

$x$	$\Psi(x)$	$x$	$\Psi(x)$
0,0	0,000 000	0,6	0,049 698
0,1	0,001 329	0,7	0,068 816
0,2	0,005 357	0,8	0,090 005
0,3	0,011 372	0,9	0,115 229
0,4	0,022 585	1,0	0,143 845
0,5	0,034 135		

$x^2$	$x$	$\Psi(x)$	$x^2$	$x$	$\Psi(x)$
1,2	1,095 45	0,174 351	7,6	2,756 81	0,780 527
1,6	1,264 91	0,235 868	8,0	2,828 43	0,797 567
2,0	1,414 21	0,296 900	8,4	2,898 28	0,804 318
2,4	1,549 19	0,356 390	8,8	2,966 48	0,814 379
2,8	1,673 32	0,412 723	9,2	3,033 15	0,823 440
3,2	1,788 85	0,465 050	9,6	3,098 39	0,831 642
3,6	1,897 37	0,513 429	10,0	3,162 28	0,839 087
4,0	2,000 00	0,558 206	10,4	3,224 90	0,845 897
4,4	2,097 62	0,595 991	10,8	3,286 34	0,852 134
4,8	2,190 89	0,630 639	11,2	3,346 64	0,857 872
5,2	2,280 35	0,661 144	11,6	3,405 88	0,863 168
5,6	2,366 43	0,688 031	12,0	3,464 10	0,868 059
6,0	2,449 49	0,711 561	16,0	4,000 00	0,903 2
6,4	2,529 82	0,732 221	25,0	5,000 00	0,939 1
6,8	2,607 68	0,750 378	100,0	10,000 00	0,985 0
7,2	2,683 28	0,766 377			



# VI. Akustische Doppelbrechung im stationären Falle.

Wir wollen jetzt die akustische Doppelbrechung im stationären Falle untersuchen. Nach (6), (37) und (47) berechnet sich die Stärke der Doppelbrechung zu

$$\left. \begin{aligned} n_z - n_x &= c \cdot \frac{2\pi}{n} (g_1 - g_2) \cdot \Psi(\sigma) && \text{für } \varrho_1 > \varrho_l \\ &= -c \cdot \frac{2\pi}{n} (g_1 - g_2) \cdot \Psi_1(\sigma) && \text{für } \varrho_1 < \varrho_l \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Wenn  $\varrho_1 > \varrho_l$  ist, so ist die Doppelbrechung positiv oder negativ, je nachdem  $g_1 - g_2$  positiv oder negativ ist. Wenn dagegen  $\varrho_1 < \varrho_l$  ist, so ist das Verhältnis umgekehrt.

In Fig. 2 bezeichnen wir mit  $OP$  die Schwingungsebene des durch einen Polarisator polarisierten, auf die Suspension fallenden Lichtes. Sie bilde

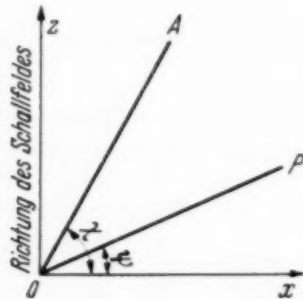


Fig. 2. Lage des Polarisators und des Analysators.

den Winkel  $\psi$  mit der  $x$ -Achse. Beim Eintritt in die Suspension spaltet sich die Lichtwelle in zwei Wellen mit den Schwingungsebenen  $xy$  und  $yz$ , der Phasendifferenz Null. Wenn diese beiden Wellen die Suspension von der Dicke  $l$  durchsetzt haben, besitzen sie die Phasendifferenz

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} l (n_z - n_x), \quad (51)$$

wo  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum bedeutet. Sie setzt sich also im allgemeinen zu einer elliptisch polarisierten Welle zusammen. Nach (50) und (51) erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= A \Psi(\sigma) && \text{für } \varrho_1 > \varrho_l \\ &= -A \Psi_1(\sigma) && \text{für } \varrho_1 < \varrho_l \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

mit

$$A = \frac{4\pi^2}{n\lambda} (g_1 - g_2) l c. \quad (53)$$

Läßt man das aus der Suspension ausgetretene Licht durch einen Analysator hindurchgehen, dessen Schwingungsrichtung  $OA$  den Winkel  $\chi$  mit der  $x$ -Achse bildet, so ist die Intensität des hindurchgehenden Lichtes gleich<sup>1)</sup>

$$I = I_0 \left[ \cos^2 (\chi - \psi) - \sin 2\psi \sin 2\chi \sin^2 \frac{\Delta}{2} \right]. \quad (54)$$

Die Intensität  $I_0$  entspricht dem Falle, daß sich Polarisator und Analysator in paralleler Stellung befinden und daß keine Doppelbrechung vorhanden ist.

Wie bei der Beobachtung von Kawamura ist der Fall von besonderem Interesse, daß sich Polarisator und Analysator in gekreuzter Stellung befinden, und zwar  $\psi = 45^\circ$  ist. Dann wird aus (54)

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2 \frac{\Delta}{2}. \quad (55)$$

Da die Phasendifferenz  $\Delta$  im allgemeinen sehr klein ist, dürfen wir setzen

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{4} \Delta^2. \quad (56)$$

Daher ergibt sich schließlich

$$\left. \begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= \frac{A^2}{4} \Psi^2(\sigma) && \text{für } q_1 > q_l \\ &= \frac{A^2}{4} \Psi_1^2(\sigma) && \text{für } q_1 < q_l \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Aus (16), (31) und (41) erhalten wir

$$\sigma^2 = \pm \frac{4}{3} \frac{a^3}{kT} f\left(\frac{q_l}{q_1}\right) \cdot \bar{E}. \quad (58)$$

Das Vorzeichen  $\pm$  entspricht dem Falle  $q_1 > q_l$  bzw.  $q_1 < q_l$ .

*Konstanten der akustischen Doppelbrechung.* Sind die Orientierungseffekte der Ultraschallwellen so klein, daß man sich mit der Näherung

$$\Psi(x) = \Psi_1(x) = \frac{2}{15} x^2 \quad (59)$$

begnügen kann, dann hat es einen Sinn, wie bei anderen künstlichen Doppelbrechungen, die Effekte durch eine spezifische Konstante zu charakterisieren.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. M. Planck, Theoretische Optik, Kap. 3. Leipzig 1931.

Nach (50) und (58) ergibt sich nämlich

$$\Delta n = n_z - n_x = \frac{16\pi}{45} \frac{g_1 g_2}{n} \frac{a^3}{kT} f\left(\frac{\varrho_1}{\varrho_1}\right) c \bar{E}, \quad (60)$$

und wir wollen die „Konstante der akustischen Doppelbrechung“ durch

$$S = \frac{\Delta n}{c n \bar{E}} = \frac{16\pi}{45} \frac{g_1 - g_2}{n^2} \frac{a^3}{kT} f\left(\frac{\varrho_1}{\varrho_1}\right) \quad (61)$$

definieren. Sie ist unabhängig von der Schallfeldstärke, ist aber keine spezifische Konstante der suspendierten Teilchen allein, sondern des gesamten dispersen Systems.

### VII. Ausschaltvorgang.

Die bisherigen Beobachtungen beschränken sich nun auf die stationäre Verteilung, die sich aus einer beliebigen Anfangsverteilung nach einer gewissen Zeit immer wieder gleich einstellt. Wir stellen jetzt die Frage, wie verschwindet die stationäre Verteilung nach Ausschalten des Schallfeldes. Deshalb suchen wir für  $t > 0$  eine Lösung der Gleichung (20), die der Anfangsbedingung

$$F = \frac{1}{2\pi} \frac{e^{\frac{\varepsilon}{2}}}{U(\varepsilon)} e^{\frac{\varepsilon}{2} \cos 2\vartheta} \quad \text{für } t = 0 \quad (62)$$

unterworfen ist. Für  $t > 0$  kann für das Drehmoment Null gesetzt werden, womit wir für (20) erhalten

$$\zeta \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{kT}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} \right). \quad (63)$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\alpha = \frac{\zeta}{kT}, \quad (64)$$

dann geht (63) über in

$$\alpha \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}. \quad (65)$$

Setzt man weiter abkürzend

$$\cos \vartheta = x, \quad (66)$$

so hat man folgendes Anfangswertproblem:

$$\left. \begin{aligned} \alpha \frac{\partial F}{\partial t} &= (1 - x^2) \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial F}{\partial x}, \\ F &= \frac{1}{2\pi U(\epsilon)} e^{\epsilon x^2} \quad \text{für } t = 0. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Wir suchen zunächst partikuläre Lösungen von (67), indem wir für  $F$  den Ansatz machen:

$$F = T(t) \cdot X(x),$$

wo  $T$  nur von  $t$ ,  $X$  nur von  $x$  abhängt. Durch Division mit  $\alpha TX$  erhalten wir dann

$$\frac{T'(t)}{T(t)} = \frac{1}{X(x)} [(1 - x^2) X''(x) - 2x X'(x)].$$

Da in dieser Gleichung die linke Seite nicht von  $x$ , die rechte nicht von  $t$  abhängt, so können beide Seiten nur einer Konstante gleich sein, die wir mit  $-\lambda$  bezeichnen. Es wird also

$$T'(t) + \alpha T(t) = 0, \quad (1 - x^2) X''(x) - 2x X'(x) + \lambda X(x) = 0.$$

Da wir uns nur auf Lösungen, die im Bereich  $-1 \leq x \leq 1$  singularitätsfrei sind, beschränken, so erhalten wir  $X(x) = P_n(x)$  (Legendresches Polynom  $n$ -ter Ordnung) für die Eigenwerte  $\lambda = n(n+1)$ , wobei  $n = 0, 1, 2, \dots$  ist. Wir erhalten somit als Partikularlösungen

$$F = e^{-\frac{n(n+1)}{\alpha} t} P_n(x),$$

aus denen wir eine allgemeinere Lösung mit den willkürlichen Konstanten  $C_n$  in Form einer unendlichen Reihe

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{-\frac{n(n+1)}{\alpha} t} P_n(x) \quad (68)$$

herstellen können.

Wir verlangen jetzt, daß die Konstanten  $C_n$  so bestimmt werden, daß für  $t = 0$  die Anfangsbedingung erfüllt wird. Es muß dann

$$\frac{1}{2\pi U(\epsilon)} e^{\epsilon x^2} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n P_n(x), \quad (69)$$

woraus man erhält

$$C_n = \frac{2n+1}{4\pi U(\epsilon)} \int_{-1}^1 e^{\epsilon x^2} P_n(x) dx \quad \text{für } n = 0, 1, 2, \dots \quad (70)$$



## VIII. Akustische Doppelbrechung beim Ausschaltvorgang.

Wir wollen im folgenden die akustische Doppelbrechung beim Ausschaltvorgang untersuchen. Durch Einsetzen des Ausdrucks in (28) erhalten wir für den Orientierungsfaktor

$$f = \pi \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{-\frac{n(n+1)}{\alpha} t} \int_{-1}^1 (3x^2 - 1) P_n(x) dx. \quad (71)$$

Berücksichtigen wir die Beziehung  $3x^2 - 1 = 2P_2(x)$  und die Orthogonalitäts- und die Normierungseigenschaften der Kugelfunktionen

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 P_m(x) P_n(x) dx &= 0 & \text{für } m \neq n \\ &= \frac{2}{2n+1} & \text{für } m = n, \end{aligned}$$

so erhalten wir schließlich

$$f = \frac{4\pi}{5} C_2 e^{-\frac{6}{\alpha} t}. \quad (72)$$

Nach (70) und (24) läßt sich  $C_2$  leicht auf die Form

$$C_2 = \frac{5}{8\pi} \left[ 3 \frac{U'(\varepsilon)}{U(\varepsilon)} - 1 \right] \quad (73)$$

bringen, und damit ergibt sich

$$f = \frac{1}{2} \left[ 3 \frac{U'(\varepsilon)}{U(\varepsilon)} - 1 \right] e^{-\frac{6}{\alpha} t}. \quad (74)$$

Folglich erhalten wir entsprechend den Gleichungen (50), (52) und (57) folgende Resultate:

$$\begin{aligned} n_z - n_x &= c \cdot \frac{2\pi}{n} (g_1 - g_2) \cdot \Psi(\sigma) e^{-\frac{6}{\alpha} t} & \text{für } \varrho_1 > \varrho_l \\ &= -c \frac{2\pi}{n} (g_1 - g_2) \cdot \Psi_1(\sigma) e^{-\frac{6}{\alpha} t} & \text{für } \varrho_1 < \varrho_l, \end{aligned} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= A \Psi(\sigma) e^{-\frac{6}{\alpha} t} & \text{für } \varrho_1 > \varrho_l \\ &= -A \Psi(\sigma) e^{-\frac{6}{\alpha} t} & \text{für } \varrho_1 < \varrho_l, \end{aligned} \quad (76)$$

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= \frac{A^2}{4} \Psi^2(\sigma) e^{-\frac{12}{\alpha} t} & \text{für } \varrho_1 > \varrho_l \\ &= \frac{A^2}{4} \Psi_1^2(\sigma) e^{-\frac{12}{\alpha} t} & \text{für } \varrho_1 < \varrho_l. \end{aligned} \quad (77)$$

## IX. Relaxationszeit.

Aus den obigen Resultaten sieht man, daß die Verteilungsfunktion und damit die Stärke der Doppelbrechung nach plötzlichem Ausschalten des Schallfeldes in der Zeit  $\alpha/6$  auf den  $e$ -ten Teil des anfänglichen Wertes gesunken sind. Deshalb definieren wir die Relaxationszeit durch

$$\tau = \frac{\alpha}{6}, \quad (78)$$

oder nach (64)

$$\tau = \frac{\zeta}{6kT} \quad (79)$$

Hier ist  $\zeta$  das Drehmoment, das erforderlich ist, um dem rotations-symmetrischen Teilchen die Winkelgeschwindigkeit 1 um ihre Querachse zu geben. Die Konstante  $\zeta$  läßt sich entnehmen aus einer Rechnung von Edwards<sup>2)</sup> über Rotation von Ellipsoiden in reibenden Flüssigkeiten. Für Rotationen um eine Querachse eines abgeplatteten Rotationsellipsoides, dessen Halbachsen  $a_1, a_2$  ( $a_1 < a_2$ ) sind, gilt die Formel

$$\zeta = \frac{16\pi\eta}{3} a_1 a_2^2 \frac{2 - \varepsilon^2}{\frac{1 - \varepsilon^2}{\varepsilon^2} + (2\varepsilon^2 - 1) \frac{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}{\varepsilon^3} \arcsin \varepsilon}, \quad (80)$$

wobei  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit,  $\varepsilon = \sqrt{a_2^2 - a_1^2}/a_2$  ist. Führt man weiter das Achsenverhältnis  $p' = a_2/a_1$  ein, so kann man (80) auf die Form

$$\zeta = \frac{16\pi\eta}{3} a_2^3 \frac{p'^4 - 1}{p'^3 \left[ 1 + \frac{p'^2 - 2}{\sqrt{p'^2 - 1}} \arctg \sqrt{p'^2 - 1} \right]} \quad (81)$$

bringen.

Für eine Kugel vom Radius  $a$  ( $a_1 = a_2 \rightarrow a$ ,  $p' \rightarrow 1$ ) geht die Gleichung (81) in die bekannte Formel  $\zeta = 8\pi\eta a^3$  über, während sie für ein Kreisscheibchen vom Radius  $a$  ( $a_1 \ll a_2 \rightarrow a$ ,  $p' \rightarrow \infty$ ) in

$$\zeta = \frac{32}{3} \eta a^3 \quad (82)$$

übergeht.

<sup>1)</sup> Bei der anomalen Dispersion und Absorption polarer Flüssigkeiten ist die Relaxationszeit gleich  $\zeta/2kT$  gefunden worden. — <sup>2)</sup> D. Edwards, Quarterly Journ. Math. **26**, 70, 1893; vgl. R. Gans, Ann. d. Phys. **86**, 628, 1928.

Für die Relaxationszeit folgt im allgemeinen nach (79)

$$\tau = \frac{8\eta}{9kT} a^3 \frac{p'^4 - 1}{p'^3 \left[ 1 + \frac{p'^2 - 2}{\sqrt{p'^2 - 1}} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{p'^2 - 1} \right]}, \quad (83)$$

was für Kreisscheibchen vom Radius  $a$  in

$$\tau = \frac{16}{9} \frac{\eta}{kT} a^3 \quad (84)$$

übergeht.

Für die Relaxationszeit spielt also die Funktion

$$G(p') = \frac{p'^4 - 1}{p'^3 \left[ 1 + \frac{p'^2 - 2}{\sqrt{p'^2 - 1}} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{p'^2 - 1} \right]} \quad (85)$$

eine wichtige Rolle. Sie hängt nur vom Achsenverhältnis  $p' = a_2/a_1$  des Teilchens ab. Wir haben die berechneten Werte von  $G(p')$  in Tabelle 3

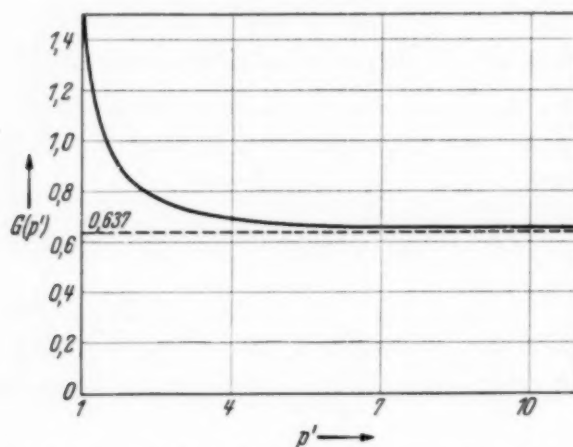


Fig. 3. Der Verlauf der Funktion  $G(p')$  in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis  $p' = a_2/a_1$ .

zusammengestellt und ihren Verlauf in Fig. 3 in Abhängigkeit von  $p'$  aufgetragen.  $G(p')$  liegt zwischen den Werten  $\frac{3}{2} = 1,5$  und  $2/\pi = 0,637$ .

Tabelle 3.

Die Werte der Funktion  $G(p')$  in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis.

$p'$	1	1,2	1,5	2	3	4	5	10	$\infty$
$G(p')$	1,50	1,23	0,978	0,849	0,732	0,691	0,672	0,650	0,637

Setzen wir speziell  $T = 300$  (Zimmertemperatur), so haben wir

$$\tau = 6,79 \cdot 10^{13} \cdot \eta a^3 \cdot G(p'). \quad (86)$$

Um die Größenordnung von  $\tau$  zu suchen, haben wir  $6,79 \cdot 10^{13} \cdot \eta a^3$  für verschiedene Werte von  $\eta$  und  $a$  berechnet und in die Tabelle 4 eingetragen.

Tabelle 4. Werte von  $6,79 \cdot 10^{13} \eta a^3$  (sec).

$\eta \backslash a$	1 m $\mu$	5 m $\mu$	10 m $\mu$	50 m $\mu$	100 m $\mu$
0,005	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
0,01	$0,68 \cdot 10^{-9}$	$0,85 \cdot 10^{-7}$	$0,68 \cdot 10^{-6}$	$0,85 \cdot 10^{-4}$	$0,68 \cdot 10^{-3}$
0,05	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
0,1	$0,68 \cdot 10^{-8}$	$0,85 \cdot 10^{-6}$	$0,68 \cdot 10^{-5}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$0,68 \cdot 10^{-2}$
0,5	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
1,0	$0,68 \cdot 10^{-7}$	$0,85 \cdot 10^{-5}$	$0,68 \cdot 10^{-4}$	$0,85 \cdot 10^{-2}$	$0,68 \cdot 10^{-1}$

$\eta \backslash a$	0,5 $\mu$	1 $\mu$	5 $\mu$	10 $\mu$
0,005	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,34	43	$3,4 \cdot 10^2$
0,01	$0,85 \cdot 10^{-1}$	0,68	85	$0,68 \cdot 10^3$
0,05	0,43	3,4	$4,3 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^3$
0,1	0,85	6,8	$0,85 \cdot 10^3$	$0,68 \cdot 10^4$
0,5	4,3	34	$4,3 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^4$
1,0	8,5	68	$0,85 \cdot 10^4$	$0,68 \cdot 10^5$

Wie man aus der Tabelle 4 erkennt, ist die Relaxationszeit für sehr kleine Teilchen und geringe Viskosität außerordentlich klein. In diesem Falle verschwindet also die Anisotropie der Flüssigkeit fast gleichzeitig mit dem Verschwinden des Schallfeldes. Bei sehr zähen Flüssigkeiten und großen Teilchen ist das Verhältnis ganz anders. In diesem Falle kann sich die Anisotropie stunden- und tagelang halten, wie die Beobachtung von Burger und Söllner zeigt; in anderen Worten besitzt also die akustische Doppelbrechung eine merkliche Trägheit.

*Tokyo, Kobayasi Institute of Physics, Takikubo, Kokubunzi, Juli 1940.*



## Die ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalioxyde.

Von **Walter Rauch** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. September 1940.)

*1. Aufgabe.* Alkalihydride und -oxyde lassen sich in kleinen Konzentrationen in Kristallen von Alkalihalogeniden einbauen. Die dabei gebildeten Mischkristalle eignen sich besonders für die Untersuchung der photochemischen Vorgänge in festen Körpern. Um Klarheit über die maßgebenden Lichtabsorptionen zu gewinnen, müssen die Absorptionsspektren der reinen Substanzen bekannt sein. Ihre Ausmessung gelingt mit Hilfe dünner, durch Verdampfung im Hochvakuum gewonnener Schichten. Auf diese Weise erhielten zunächst Hilsch und Pohl die ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Halogenide. In meiner Dissertation konnten die Dispersionsfrequenzen der Hydride bestimmt werden, nachdem das Herstellungsverfahren der Schichten entsprechend abgeändert war. In dieser Arbeit werden nunmehr die noch fehlenden Dispersionsfrequenzen der Alkalioxyde mitgeteilt.

*2. Herstellung dünner Schichten der Alkalioxyde.* Zunächst wurden die Alkalimetalle in dünnen zusammenhängenden Schichten auf einer Quarzscheibe niedergeschlagen. Dazu wurde nach dem Vorgange von Wood<sup>1)</sup> eine Kühlung der Unterlage mit flüssiger Luft benutzt. Die Schicht wurde anschließend durch atomaren Sauerstoff oxydiert. Als Reaktionsgefäß diente dasselbe Quarzgefäß, das zur Herstellung der Alkalihydride benutzt worden war<sup>2)</sup>. Die Alkalimetalle wurden wieder sehr rein aus ihren Aciden gewonnen und nach mehrfacher Destillation auf ein Verdampfungsblech aus Platin gebracht. Der zur Oxydation notwendige Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Silberoxyd aus einem Ansatzrohr der Küvette eingeleitet. Nach Fertigstellung der Alkalioxydschicht konnte das Gefäß von der Pumpe abgeschmolzen und in den Strahlengang der optischen Apparatur eingesetzt werden.

---

<sup>1)</sup> R. W. Wood, Phys. Rev. **44**, 353, 1939. — <sup>2)</sup> W. Rauch, ZS. f. Phys. **111**, 650, 1939.

3. *Meßverfahren und Meßergebnisse.* Die Absorption wurde mit Hilfe von doppelt spektral zerlegtem Licht lichtelektrisch ausgemessen. In Fig. 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Alle Spektren zeigen eine Reihe teilweise gut getrennter Banden. Die Wellenlängen ihrer Maxima sind in Fig. 1 vermerkt und außerdem die  $h\nu$ -Differenzen jeweils zwischen der ersten und dritten Bande. Im Bandenmaximum war das Verhältnis von auffallender zu durchgelassener Strahlungsleistung etwa gleich 2,5. Die Schichtdicken lagen schätzungsweise in der Größenordnung 100 m $\mu$ . Demnach erreichen die Absorptionskonstanten ebenso wie im Falle der Alkalihydride Höchstwerte der Größenordnung 10<sup>4</sup> mm<sup>-1</sup>.

Bei den Alkalihalogeniden und -hydriden ließen sich die  $h\nu$ -Werte der jeweils langwelligsten Banden durch eine empirische Formel von Hilsch und Pohl darstellen, nämlich

$$h\nu = Q + E - J. \quad (1)$$

( $Q$  = Coulombscher Anteil der Gitterenergie;  $E$  = Elektronenaffinität des Anions;  $J$  = Ionisierungsarbeit des Kations.)

Zur Deutung dieser Formel konnte man sich eines einfachen Bildes bedienen: Der elementare Absorptionsprozeß entspricht energetisch einem Übergang eines Elektrons vom Anion zum Kation. Es muß also die Elektronenaffinität  $E$  des Anions aufgewandt und die Ionisierungsarbeit  $J$  des Kations gewonnen werden. Will man diese Deutung auf Moleküle vom Typ K<sub>2</sub>O übertragen, so kann man versuchsweise energetisch vom Übergang zweier Dispersionselektronen ausgehen. Dann muß man statt der *einen* Elektronenaffinität die *Summe*  $E_1 + E_2$  der beiden Elektronenaffinitäten des Sauerstoffs einsetzen. Entsprechend muß man für  $J$  den doppelten Betrag der Ionisierungsarbeit des Alkaliatoms berücksichtigen, weil den beiden Elektronen *zwei* Alkaliionen entsprechen. (In einem unnötig spezialisierten Bilde kann man sagen, daß der Elektronenübergang hier zur Bildung von zwei sicher äußerst kurzlebigen Alkaliatomen führt.) So gelangt man zu der Gleichung

$$h \cdot \nu = Q + E_1 + E_2 - 2J. \quad (2)$$

Auf diese Weise erhält man die Zahlen der Tabelle 1. Die Werte für die Gitterenergie  $Q$  sind einer Arbeit von Grimm und Herzfeld<sup>1)</sup> entnommen. Diese Werte sollen nach Angabe dieser Autoren eine erhebliche

<sup>1)</sup> H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **19**, 141, 1923.

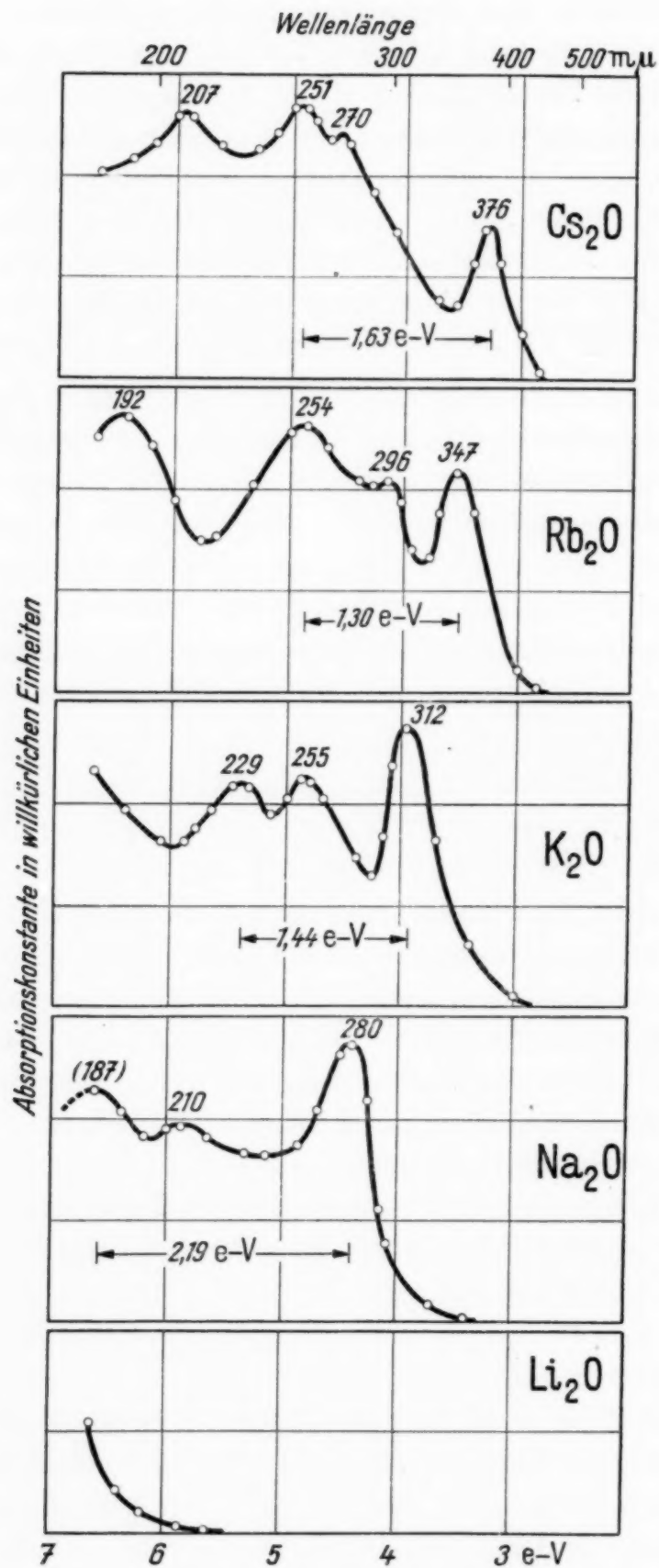


Fig. 1. Absorptionsspektren der Alkalioxyde.

Unsicherheit besitzen. Die Übereinstimmung zwischen der berechneten Lage der Absorptionsbanden und der gemessenen (Spalte 5 und 6) ist auch bei den Oxyden so befriedigend, wie man es bei der Unsicherheit der Daten für die Berechnung erwarten kann.

Tabelle 1.

Substanz	Doppelte Ionisierungsarbeit $2J$ des Kations in e-Volt	Summe der Elektronenaffinitäten $E_1 + E_2$ des Anions in e-Volt	Coulombscher Anteil der Gitterenergie $Q$ in e-Volt	$h\nu$ -Energie des ersten Bandenmaximums	
				berechnet	gemessen
$\text{Li}_2\text{O}$	10,74	— 7 <sup>1)</sup>	26,4 <sup>2)</sup>	8,7	>6,6
$\text{Na}_2\text{O}$	10,34	— 7	21,99	4,65	4,41
$\text{K}_2\text{O}$	8,64	— 7	19,54	3,90	3,96
$\text{Rb}_2\text{O}$	8,32	— 7	18,87	3,55	3,56
$\text{Cs}_2\text{O}$	7,76	— 7	18,22	3,46	3,30

Im Sinne der oben gegebenen Vorstellung für den elementaren Absorptionsakt konnte man bei den Halogeniden und Hydriden auch die Frequenz einer zweiten Bande deuten: Der Elektronenübergang sollte nicht zur Bildung eines neutralen Alkaliatoms im Grundzustand, sondern im angeregten Zustand führen. In diesem Falle muß in Gleichung (2) statt  $J$  nicht die Ionisierungsarbeit, sondern ein um die Anregungsspannung des Alkaliatoms verminderter Betrag eingesetzt werden. Oder anders ausgedrückt: Der  $h\nu$ -Betrag einer der bei kürzeren Wellen gelegenen Banden muß um den Betrag der Anregungsenergie größer sein als der Betrag der langwelligsten Bande. Diese Erwartung wird jeweils für die dritte Bande erfüllt, das zeigen die in Tabelle 2 aufgeführten Zahlen.

Tabelle 2.

Substanz	Energiedifferenz in e-Volt zwischen den Banden			Anregungsspannung des Kations in e-Volt
	1 und 2	1 und 3	1 und 4	
$\text{Li}_2\text{O}$	—	—	—	1,84
$\text{Na}_2\text{O}$	1,47	2,19	—	2,1
$\text{K}_2\text{O}$	0,89	1,44	—	1,6
$\text{Rb}_2\text{O}$	0,61	1,30	2,86	1,6
$\text{Cs}_2\text{O}$	1,28	1,63	2,67	1,4

<sup>1)</sup> Van Arkel u. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, S. 65. Hirzel, Leipzig 1931. — <sup>2)</sup> H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, a. a. O.



Für die Banden 2 und 4 kann noch keine Deutung vorgeschlagen werden. Auf jeden Fall sind bei den dreiatomigen Oxyden verwickeltere Verhältnisse zu erwarten als bei den zweiatomigen Halogeniden und Hydriden.

*Zusammenfassung.*

1. Es wird eine Methode zur Darstellung dünner Salzsichten der Alkalioxyde beschrieben.
2. Die ultravioletten Dispersionsfrequenzen werden ausgemessen (Fig. 1).
3. Eine empirische Formel (2) gibt die Lage für das erste Maximum der Banden gut wieder.

Für die Anregung und Förderung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Pohl und Herrn Prof. Hilsch sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. Mollwo danke ich für wertvolle Ratschläge.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, September 1940.

---